

Sabatierbasierte autothermale katalytische Rauchgasmethanisierung im Technikumsmaßstab und Rückverstromung im BHKW

Von der Fakultät für MINT - Mathematik, Informatik, Physik,
Elektro- und Informationstechnik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus–Senftenberg
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation
vorgelegt von

Diplom - Physiker
Johannes Arnim Israel

geboren am 09.05.1982 in Berlin/Deutschland

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Dieter Schmeißer

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Fabian Mauß

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Markus Lehner

Tag der mündlichen Prüfung: 02.12.2016



Danke Diana, für die produktive gemeinsame Zeit.

Danke Arndt, Christoph, Erika, Helena, Lydia, Nesi, und Timo für eure Korrekturen und Hilfen.



Inhaltsverzeichnis

Abstract	7
1 Motivation	11
2 Zielsetzung	13
3 Einführung.....	15
3.1 Power-to-Gas	15
3.2 Stoffkreislauf: CO ₂ & CH ₄	16
3.3 Energiespeicher.....	18
4 Theoriehintergrund.....	21
4.1 Heterogene und homogene Katalyse	21
4.2 Katalysatoren	22
4.3 Sabatier-Reaktion - ihre Thermodynamik und ihre Konkurrenten	26
5 Konzeption, Aufbau und Funktion des Mobilen Methanisierungs Container	30
5.1 Entwicklung der Technikumsanlage	30
5.1.1 Laboranlage und Upscaling.....	30
5.1.2 Aufbau und Komponenten der Technikumsanlage	32
5.1.3 Systemkomponenten der Steuerung und Analytik.....	37
5.1.4 Softwaresteuerung	42
5.1.5 Darstellung der Messwerte	48
5.2 Aufbau des MoMeC und Integration im Kohlekraftwerk	52
5.2.1 Aufbau der mobilen Anlage	52
5.2.2 Integration im Kraftwerk	55
6 Aufbau der Rückverstromung im Wankelmotor-BHKW	61
7 Experimente und Auswertung	66
7.1 Voruntersuchungen im Labor	66
7.2 Methanisierung mit dem MoMeC	69
7.2.1 Methanisierung mit reinem CO ₂	70
7.2.2 Methanisierung mit synthetischem Rauchgas.....	73
7.2.3 Direkte Rauchgasmethanisierung - erste Messphase	78
7.2.4 Direkte Rauchgasmethanisierung - zweite Messphase	84
7.3 Inbetriebnahme und Rückverstromung mit dem Wankelmotor-BHKW	92

8 Ergebnisdiskussion.....	98
8.1 Selbstregulierte CO ₂ Methanisierung im Technikumsmaßstab	98
8.1.1 ... von reinem Kohlenstoffdioxid	98
8.1.2 ... mit synthetischem Rauchgas	99
8.1.3 ... am Kraftwerk mit realem Rauchgas.....	100
8.2 Rückverstromung / Nutzung von methanisiertem Rauchgas	104
8.3 Probleme / Störanfälligkeiten.....	105
9 Aussichten	108
9.1 Machbarkeitsstudie weiteres Upscaling	108
9.2 Kraftwerkflexibilisierung.....	109
Abbildungsverzeichnis	112
Tabellenverzeichnis	115
Literaturverzeichnis	116
A Anhang	122
A.1 Explosionsschutzdokument	122
A.2 Emissionsdaten Kraftwerk Schwarze Pumpe.....	125
A.3 Gasanalysebericht.....	126
Verzeichnis der Abkürzungen und Akronyme.....	141
Konferenzbeiträge	143
Curriculum Vitae.....	145
Erklärung	147

Abstract

It is shown, that the direct methanation of the carbon content of flue gas is possible. This was done on the basis of the Sabatier reaction and under real circumstances in a pilot plant scale. At the reactant gases hourly space velocity of approximately 1500 h^{-1} an output of just under 235 kg/d CO_2 was reached, which correspondes to a flow-rate of $45 \text{ Nm}^3/\text{h}$ at a reactor volume of 30 dm^3 . Without further reprocessing of the flue gas, the carbon dioxide was directly reduced to methane via catalysis, which resulted in a conversion rate of at least 60%. A nickel based catalyst was used. Furthermore, it appeared that the flue gases oxygen content is a necessary precondition for the methanation's autothermic mode of operation. Thereby the present interval of 4 - 6 vol% oxygen content of flue gas from conventional lignite power plants turned out to lie exactly in the necessary range to provide an even thermal balance. Since the additionally released heat from the hydrogen-oxygen reaction just compensates for the cooling effect of the present nitrogen, the Sabatier reaction's required temperature of at least 300°C can be maintained. Without that oxygen the methanation could not be run autothermally.

Additionally, the reaction is self regulating. The reaction temperature results in a maximum limit value of approximately 600°C , whereby conversion rates do not fall below 60%. At lower temperatures of about 400°C , results of over 90% CO_2 conversion from flue gas could be reached.

These results could be measured under laboratory conditions, i.e. with synthetically produced flue gases mixed from industrial gases, and were reproduced with real flue gas directly from the power plant.

The resulting gas from the flue gas methanation exhibits an energy density of approximately 5 MJ/Nm^3 , which ranks it among the lean gases. Here it could be proven that a reconversion of the produced gas into electricity is possible using a local block-type thermal power station, run with a conventional Wankel rotary engine.

Thus the 'Proof of Principle' was provided for a closed CO_2 circle under real conditions by means of the Sabatier reaction, which is an invitation to further pursue this path.

Kurzfassung

Es konnte gezeigt werden, dass die direkte Methanisierung des Kohlenstoffanteils aus Rauchgas auf Grundlage der Sabatier-Reaktion im Rahmen des Power-to-Gas Ansatzes unter realen Bedingungen im Technikumsmaßstab möglich ist. Es wurde ein Durchsatz von knapp 235 kg/d CO₂ bei einer Gesamtraumgeschwindigkeit der Eduktgase von ca. 1500 h⁻¹, was einem Durchfluss von 45 Nm³/h bei einem Reaktorvolumen von 30 dm³ entspricht, erreicht. Dabei wurde der Kohlenstoffdioxid direkt, ohne weitere Aufarbeitung des Rauchgases, mit mindestens 60% Umsatz katalytisch zu Methan reduziert. Dafür wurde ein Katalysator auf Nickelbasis verwendet. Des weiteren hat sich gezeigt, dass für eine autotherme Betriebsweise der Methanisierung von Rauchgas der Sauerstoffanteil im Rauchgas eine notwendige Voraussetzung darstellt. Es hat sich dabei herausgestellt, dass das vorliegende Intervall von 4 - 6 Vol% Sauerstoffanteil im Rauchgas aus konventionellen Braunkohlekraftwerken genau in dem notwendigen Bereich liegt, der für eine ausgeglichene Wärmebilanz sorgt. Die bei der Wasserstoff-Sauerstoffreaktion zusätzlich frei werdende Wärme gleicht den kühlenden Effekt des mitgetragenen Stickstoffes genau aus, wodurch die für die Sabatier-Reaktion benötigte Temperatur von mindestens 300 °C aufrechterhalten werden kann. Ohne den Sauerstoff könnte die Methanisierung nicht autotherm betrieben werden.

Zudem ist die Reaktion selbstregulierend, die Reaktionstemperatur läuft auf einen oberen Grenzwert von etwa 600 °C hinaus, wodurch Umsätze von 60% nicht unterschritten werden. Bei niedrigeren Temperaturen von ca. 400 °C konnten auch Ergebnisse von über 90% CO₂ Umsatz im Rauchgas erreicht werden.

Diese Ergebnisse konnten sowohl unter Laborbedingungen, d.h. mit aus technischen Gasen synthetisch hergestelltem Rauchgas, gemessen werden, als auch mit realem Rauchgas direkt am Kraftwerk vor Ort reproduziert werden.

Das bei der Rauchgasmethanisierung entstehende Produktgas weist eine Energiedichte von ca. 5 MJ/Nm³ auf, womit es zu den Schwachgasen gezählt wird. Hier konnte der Nachweis erbracht werden, dass eine Nutzung des Produktgases in einem Rückverstromungskonzept mittels eines dezentralen Blockheizkraftwerkes, welches mit einem herkömmlichen Wankelmotor betrieben wird, möglich ist.

Das "Proof of Principle" für einen geschlossenen CO₂ Kreislauf unter realen Bedingungen mittels der Sabatier Reaktion wurde somit erbracht und lädt dazu ein, diesen Weg weiter zu verfolgen.



1 Motivation

Spätestens seit dem ersten IPCC Bericht im Jahr 1990 sind die stetig wachsenden CO₂-Emissionen allgemein bekannt und die Auswirkungen werden in der Öffentlichkeit diskutiert. Die globale Kohlenstoffdioxidkonzentration liegt derzeit bei ca. 400 ppm (siehe Abb. 1), was einem Anstieg von ca. 43% in Bezug zur Vorindustriellen Zeit von 1750 entspricht [1].

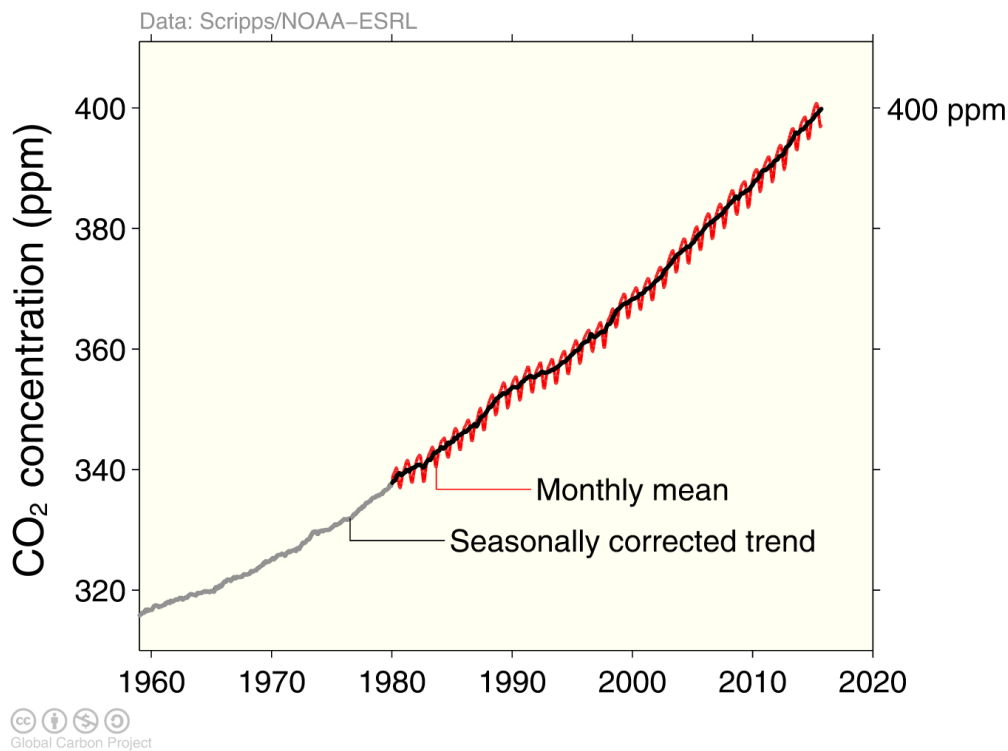


Abb. 1 Entwicklung der atmosphärischen CO₂ Konzentration [2]

Die Herausforderungen zur Bewältigung und Beherrschung der weltweiten Konsequenzen sind nach wie vor vielfältig und in einem internationalen Kontext Lösungsansätze nur schwer zu koordinieren und umzusetzen, wie die seit Jahrzehnten andauernden internationalen Verhandlungen zeigen.

Der jüngste Weltklimagipfel von Paris im November und Dezember 2015 hat dazu erstmals eine auf dem Konsens basierende Einigung¹ erzielt, bei der u.a. der weltweite Temperaturanstieg auf deutlich unter 2 °C, bezogen auf den Beginn der Industrialisierung, beschränkt wird [3]. Damit einhergehend wurde eine anthropogene CO₂-Netto-Bilanz gleich Null für die zweite Hälfte des 21. Jahrhunderts vereinbart. Damit wurde nun zum wiederholten Male eine gesellschaftliche und technologische Neuausrichtung eingefordert, die hier völkerrechtlich verankert wurde [4].

¹ Das Adoption of the Paris Agreement ist ein noch von der UN in New York zu verifizierendes Abkommen, dass dann den 195 Teilnehmerländer zur Absegnung vorgelegt wird.

Dem gegenüber steht eine Gesellschaft, die weltweit einen stetig anwachsenden Bedarf an hochwertiger Energiequalität zeigt. Bestehende Produktionsketten und Transportwege bedürfen einer Dekarbonisierung bzw. einer Umstrukturierung in eine Kreislaufwirtschaft, die sich an den erklärten Zielen des COP21 messen lassen müssen. Bei einem weltweiten Primärenergieverbrauch im Jahr 2015 von 152 PWh ($1 \text{ PWh} = 10^{15} \text{ Wh}$) (Deutschland = 3,7 PWh) liefern mit 86% (80% für Deutschland) Kohle, Gas und Öl noch immer den größten Anteil [5] zum Energiemix. Die Verbrennung bzw. anderweitige Nutzung dieser fossilen Energieträger entspricht einem CO_2 Ausstoß von 38 Gt/a [1]. Im Vergleich dazu liefern natürliche CO_2 Quellen wie z.B. Vulkane einen weltweiten Ausstoß von schätzungsweise 300 Mt CO_2 pro Jahr [6], was damit nur 0,8% des anthropogenen Anteils entspricht. In der Vermeidung anthropogener fossiler Primärenergiequellen liegt also das größte Potential die erklärten Klimaziele zu erreichen.

Im Rahmen der Energiewende konnte der Anteil erneuerbarer Energien bzgl. des gesamten Primärenergieverbrauchs im Jahr 2015 in Deutschland bereits auf 12,5% [7] gesteigert werden. Bis zum Jahr 2050 soll dieser Anteil auf über 60% erhöht werden und der CO_2 Ausstoß soll um 80 bis 95% verglichen mit dem Jahr 1990 reduziert werden [8] [9]. Der Anteil erneuerbarer Energieträger am Bruttostromverbrauch liegt in Deutschland 2015 bei 31,6% [7] und soll im Jahr 2050 über 80% [8] erreichen, wobei nach Sterner et al [10] ab einem Anteil der erneuerbaren Energieträger zum Bruttostromverbrauch von 40% zusätzliche Speicherkapazitäten benötigt werden. Aus diesem Grund ist ein wichtiger Baustein für das Erreichen der Ziele zur Emissionsreduktion und der weiteren Erhöhung des Anteils erneuerbarer Energieträger im deutschen Strommix die Weiterentwicklung der Energiespeicher. Dementsprechend liegt eine Akzentuierung des Forschungsschwerpunktes der vorliegenden Arbeit auf der Suche neuer Wege im Rahmen des Power-to-Gas-Ansatzes durch die direkte Methanisierung CO_2 -haltiger Rauchgase. Dieser Ansatz verspricht über saisonale Zeiträume hinweg eine Grundlastfähigkeit bereitzustellen, um so trotz der fluktuierenden Verfügbarkeit der Energie durch Wind und Sonne die Versorgungsqualität² sicherzustellen.

² Die Versorgungsqualität umfasst die Verfügbarkeit oder Versorgungszuverlässigkeit, die Spannungsqualität sowie die Stabilität der Netzfrequenz

2 Zielsetzung

Grundlegendes Ziel ist es, ein geeignetes Konzept und die entsprechende Technologie zu entwickeln, wodurch die technischen Voraussetzungen im Bereich der Energiespeicherung geschaffen werden, um eine 100% erneuerbare Energieversorgung erreichen zu können. Für eine realistische Anwendbarkeit muss das Konzept auch als Brückentechnologie im derzeitigen Energieversorgungssystem einsetzbar sein. Dies bedeutet, dass die Technologie zu jedem Zeitpunkt in dem Prozess von einer auf fossilen Kohlenwasserstoffen basierten Gesellschaft bis hin zur dekarbonisierten Welt an die Umstände und Anforderungen anpassbar sein soll.

Bestehende Infrastrukturen sollen genutzt werden können, um zum Einen bewährte Technologien, die den Zielen der COP21 schon entsprechen, weiterhin einsetzen zu können, und zum Anderen, um perspektivische Investitionskosten zu minimieren.

Ein vielversprechender Ansatz zur Erreichung der genannten Ziele, ist das Power-to-Gas (P2G) Konzept. Hier kann durch die Integration der Methanisierung in das P2G Konzept erstens ein geschlossener CO₂-Kreislauf geschaffen und somit eine neutrale CO₂-Netto-Bilanz erreicht werden und zweitens durch die Nutzung von Methan als Energieträger die allgemein verfügbare Gastechnik und -infrastruktur genutzt werden.

Konkret soll hierfür erstmals eine Technikumsanlage für die direkte Methanisierung von CO₂-reichen Gasen, wie sie ohne weitere Aufbereitungsschritte derzeit in großtechnischen Anlagen zur Verfügung stehen, wie z.B. Rauchgas eines Braunkohlekraftwerks, entwickelt und aufgebaut werden. Dafür müssen für den katalytisch unterstützten Sabatier Prozess entsprechende Katalysatoren gefunden und getestet werden. Darüber hinaus muss ein entsprechender Katalysatorreaktor entwickelt und in eine aufzubauende Peripherie integriert werden. Eine angepasste Gasanalyseeinheit muss ebenfalls auf das Gesamtsystem angepasst werden.

Des Weiteren soll die gesamte Anlage als mobile Einheit in einen ISO Container integriert werden, um das System flexibel vor Ort bei realen CO₂ Quellen einsetzen zu können.

Ziel ist schlussendlich den Gesamtkreislauf vom regenerativ erzeugten Strom bis hin zur Rückverstromung unter realen Bedingungen darstellen zu können. Dazu soll am Ende das erzeugte Produktgas in einem Blockheizkraftwerk, welches in einem bestehenden Heizkreislauf integriert ist, rückverstromt werden.

3 Einführung

3.1 Power-to-Gas

Als Power-to-Gas (PtG oder P2G) wird die Energiekonversion von elektrischer zu chemischer Energie in Form von Gasmolekülen bezeichnet. I.A. wird dabei davon ausgegangen, dass überschüssiger Strom aus erneuerbaren Energiequellen, z.B. in Zeiten starken Windes oder hoher Sonneneinstrahlung, konvertiert und dann gespeichert wird, um in Zeiten einer höheren Stromnachfrage als durch erneuerbare Energiequellen erzeugten Stromangebot die entsprechende Differenz durch gespeicherte Energie zur Verfügung zu stellen.

Dies erfolgt in einem ersten Schritt mit der Wasserelektrolyse. Der durch die Wasserspaltung erzeugte Wasserstoff kann direkt mit einem Volumenanteil von bis zu 5% [11] ins Erdgasnetz eingespeist werden, in Wasserstoffspeichern für eine direkte Rückverstromung gespeichert werden, oder auch als Rohstoff für die Erzeugung von Sekundärprodukten genutzt werden. Der bei der Elektrolyse entstehende Sauerstoff, der in einem Molenverhältnis von 1:2 bzgl. Wasserstoff entsteht, kann dabei im Rahmen einer gut funktionierenden Kreislaufwirtschaft mit einer neutralen Stoffbilanz rückverstromt werden. Dies wird detaillierter im Kapitel 9.2, Kraftwerksflexibilisierung, erläutert.

Die Sekundärreaktion zu Methan unter Hinzugabe von Kohlendioxid oder auch Kohlenmonoxid wird in diesem Zusammenhang als zweiter Schritt des P2G Konzeptes betrachtet. In diesem Schritt ist die Kohlenstoffquelle von entscheidender Bedeutung für die Reinheit des erzeugten Methans. Um das Methan in das deutsche Erdgasnetz einspeisen zu dürfen, muss das Produktgas entsprechend den DVGW (Deutscher Verein des Gas und Wasserfachs)-Arbeitsblättern G 260 und G 262 aufbereitet werden [12], was i.d.R. eine Reinigung und Aufkonzentration des Methans notwendig macht.

Im gemeinen Sprachgebrauch werden die aus erneuerbaren Energiequellen erzeugten energiereichen Gase als Windgas oder EE-Gas bezeichnet, unabhängig davon ob es sich um Wasserstoff oder Methan handelt.

Power-to-X (P2X)

Allgemein betrachtet ist das P2G Konzept ein Spezialfall der Power-to-X Technologien. Das X steht hier für eine beliebige Energieform, in die die elektrische Energie konvertiert werden soll. Die P2X Technologien haben alle gemeinsam, dass sie sich im Rahmen der Energiewende mit dem Thema der Energiespeicherung und der bedarfsgerechten Energiebereitstellung befassen. Es kann hier grob differenziert werden zwischen den beiden Feldern der Konversion von elektrischen Energie zur Wärmeenergie und zur chemischen Energie, wobei unter letzterem auch das P2G Konzept fällt.

Die Wandlung der elektrischen Energie zu Wärme wird mit Power-to-Heat (P2H) bezeichnet. Hierunter fällt z.B. die direkte Wandlung zu Prozesswärme, oder das Betreiben von Wärmepumpen. Dem gegenüber steht die Wandlung in chemische Energie, worunter fast alle

weiteren gängigen Wandlungsformen im Rahmen der P2X Technologien zählen. Dazu gehört das Vehicle-to-Grid (V2G) Konzept, das Power-to-Fuel, Power-to-Chemicals, Power-to-Ammonia, oder auch das Power-to-Liquid Konzept und natürlich auch das P2G Verfahren.

Fast alle hier genannten Konzepte für die Wandlung von elektrischer Energie zu chemischer Energie basieren auf dem ersten Wandlungsschritt der Wasserelektrolyse, wobei dann im Folgenden der Energieträger Wasserstoff weiterverarbeitet wird. Die entstehenden Stoffe unterscheiden sich prinzipiell in der Größe der Moleküle und somit der Energiedichte und dem Aggregatzustand und in dem Trägerelement des Wasserstoffatoms, bzw. dem Elektronenakzeptor der reversiblen Redox Reaktion.

Augenscheinlich unterscheidet sich erst mal nur das V2G Konzept von den anderen chemischen Energieträgern. Dieses beruht auf dem Ansatz Fahrzeuge mit Elektromotoren und Batteriespeicher in das Stromnetz zu integrieren und fällt somit auch in der Bereich der (elektro-)chemischen Energiespeicher.

In einem Vergleich der verschiedenen P2X Konzepte muss neben dem Gesamtwirkungsgrad des Systems auch die Frage der notwendigen Infrastruktur betrachtet werden. Welcher infrastrukturelle Aufwand ist notwendig, um ein System durchsetzen und nachhaltig betreiben zu können?

Bei der Verwendung von Methan und flüssigen Kohlenwasserstoffen als synthetische Brennstoffe kann auf eine umfassende und bereits bestehende Infrastruktur zurückgegriffen werden, was den Bedarf an Investitionen in diesem Bereich reduziert. Demgegenüber steht ein mit höheren Verlusten behafteter Wirkungsgrad im Vergleich zu der direkten Nutzung des elektrolytisch erzeugten Wasserstoffs ohne weitere Umwandlung, da es sich um Sekundärprodukte handelt.

3.2 Stoffkreislauf: CO₂ & CH₄

Im Anthropozän ist das Kohlendioxid eine der markantesten menschlichen Hinterlassenschaften [13]. CO₂ als Treibhausgas hat laut Studien des IPCC [1] die signifikantesten Auswirkungen auf das globale Klima. Aus diesem Grund ist es erstrebenswert einen geschlossenen Stoffkreislauf für die klimaaktiven Gase Kohlenstoffdioxid, sowie auch dem Methan zu erreichen. Dadurch kann die anthropogene klimatische Wirkung dieser beiden Gase erheblich reduziert werden.

Ein geschlossener Stoffkreislauf ist im Rahmen des P2G Konzepts vollständig möglich und ist in Abb. 2 dargestellt. Hier werden die sich ergänzenden Reaktionen der Methanoxidation und der Sabatier-Reaktion, der grundlegenden Reaktion für die Methanisierung von Kohlenstoffdioxid (siehe Kapitel 4.3), in einem Stoffkreislauf gezeigt. Der Kohlenstoffkreislauf wird durch das entstehende Wasser sowohl bei der Sabatier-Reaktion wie auch bei der Methanoxidation durch die Wasserelektrolyse mit dem notwendigen Wasserkreislauf vervollständigt. Dadurch kann ein in sich vollständig geschlossener Stoffkreislauf dargestellt werden. Als zentraler Kreislauf kann dabei die Redox-Reaktion um den Kohlenstoff betrachtet werden.

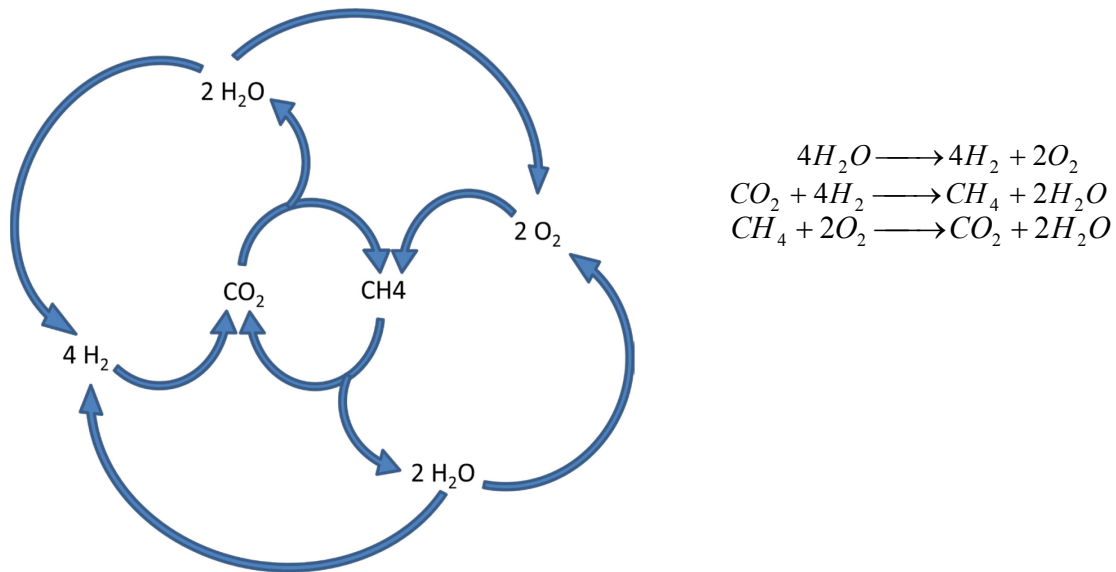


Abb. 2 Stöchiometrisch geschlossene Stoffkreisläufe für die beiden Teilreaktion Sabatier-Reaktion und Methanoxidierung, welche durch die Wasserelektrolyse miteinander verbunden sind.

Um diesen gezeigten Stoffkreis technisch umsetzen zu können bedarf es einer Integration verschiedener Komponenten, die in Abb. 3 dargestellt sind.

Dabei ist anzumerken, dass hier der geschlossene Kreislauf nur für den Kohlenstoff in einem technisch optimierten System angestrebt wird. Die Umsetzung eines Wasserkreislaufs kann hier ohne Probleme als global betrachtet werden, wodurch kein technischer Aufwand entsteht und somit vernachlässigbar ist.

Als technische Komponenten des Kreislaufes sind hier zum einen die Energieumwandlungsstationen zu nennen. Der Elektrolyseur, die Methanisierungseinheit und das Rückverstromungskraftwerk. Als Rückverstromungstechnologien kommen u.a. gängige Gaskraftwerke und GuD-Kraftwerke in Frage, wie auch BHKW Einheiten, oder auch methanbasierte Fahrzeuge. Speziell im Bereich der Mobilität ist ein paralleles System von batterie-, wasserstoff- und methanbasierten Antriebssystemen denkbar, da hier entsprechend den Anforderungen wie z.B. Verfügbarkeit oder Reichweite ein entsprechendes System gewählt werden kann und somit Umwandlungsverluste vermieden werden können.

Zum anderen sind die Verteilungs- und Speichernetze der verschiedenen Stoffkomponenten Bestandteil des Kreislaufes. Dazu gehören das Stromnetz und hier verschiedene integrierte Stromspeichertechnologien im sogenannten Smart-Grid, das Wasserstoffnetz mit speziellen Gasspeicherkomponenten, sowie das Erdgas Verteilungs- und Speichernetz und schließlich ein Kohlenstoffdioxid Speicher- und Verteilungsnetz.

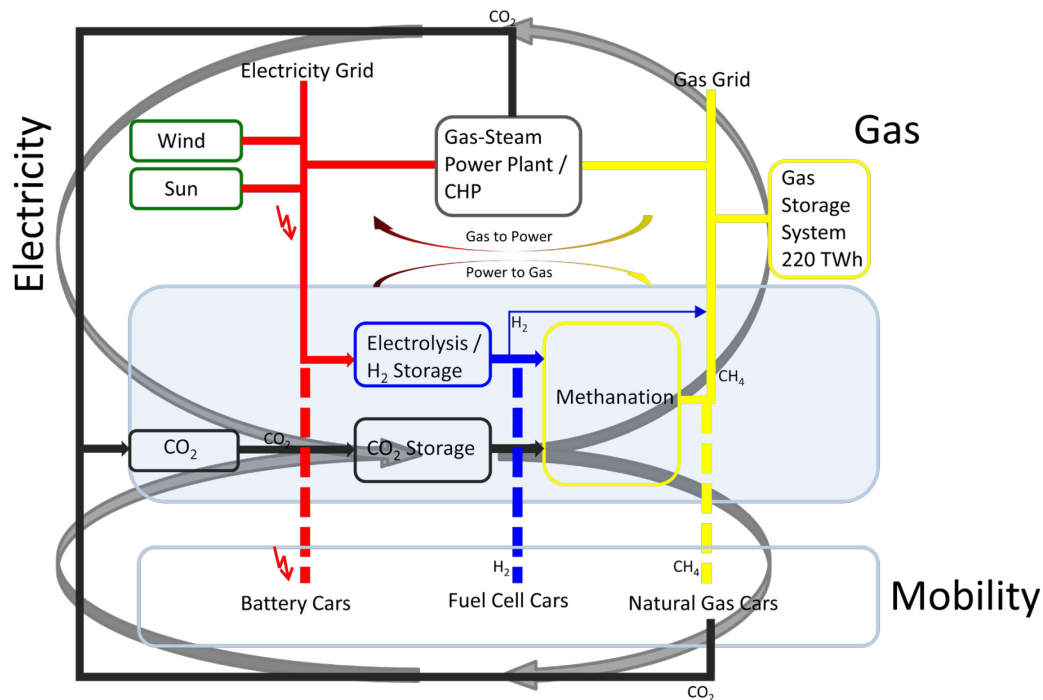


Abb. 3 Geschlossener CO₂ Stoffkreislauf in technischer Umsetzung.

3.3 Energiespeicher

Energiespeicher sind in einem von erneuerbaren Energien gespeisten Versorgungssystem unerlässlich und dienen zum Ausgleich zwischen dem schwankenden Energieangebot und der sich verändernden Energienachfrage. In Bezug auf die Stromversorgung muss zu jedem Zeitpunkt in den elektrischen Netzen Angebot und Nachfrage ausgeglichen sein. Dies kann durch die Steuerung der Stromerzeugung oder der Stromnachfrage, oder einer Zwischenspeicherung erfolgen. Energie- bzw. Stromspeicher können sowohl Angebotsspitzen (Einspeicherung) als auch Nachfragespitzen (Ausspeicherung) ausgleichen. Energiespeicher stellen in Zukunft für die Stromversorgung aus fluktuierenden und ggf. dezentralen Energiequellen eine unverzichtbare Komponente dar, um einen stabilen Netzbetrieb zu gewährleisten. Dabei gibt es eine Vielzahl möglicher Speichertechnologien mit unterschiedlichen Eigenschaften und Anwendungsfeldern [14]. Eine prinzipielle Unterscheidung der verschiedenen Speichertechnologien lässt sich wie folgt vornehmen:

- mechanische Energiespeicher
- potentielle Energiespeicher
- elektrische Energiespeicher
- elektrochemische Energiespeicher
- chemische Energiespeicher
- thermische Energiespeicher

Darüber hinaus werden hinlänglich auch Aufnahmebehälter, bzw. Speicher für verschiedene Energieträger, wie z.B. für Holz, Gas, Öle usw., als Energiespeicher bezeichnet, auf die hier aber nicht weiter eingegangen werden soll.

Je nach Einsatzfeld und den entsprechenden Bedürfnissen muss zwischen den möglichen Optionen gewählt werden. In Tabelle 1 ist ein Vergleich der Eigenschaften: Wirkungsgrad, Selbstentladungszeit, Energiedichte und der typischen Entladungszeit, wie sie bei üblichen Baugrößen von ausgewählten Energiespeichern zu finden sind. Die Entladungszeit entspricht der Kapazität der Energiespeicher bei einer speicherspezifischen Leistungsentnahme.

Technologie	Wirkungsgrad [%]	Selbstentladung [%/h]	Energiedichte [Wh/kg]	Typ. Entladungszeit
Wasserstoff ^[15]	34 - 62	0,001 - 0,0001 ^[16]	33300	40 d
Methansynthese ^[15]	30 - 54	0,001 - 0,0001 ^[16]	14000	120 d
Batteriespeicher (Akkumulator) ^[17]	70 - 85	0,01	30 - 650	1 - 8 h
Pumpspeicherkraftwerk	75 - 83 ^[15]	0,0002 - 0,0008 ^[16]	0,2 - 1 ^[18]	4 - 8 h ^[18]
Druckluftspeicher	40 - 55 ^[15]	0,02 - 0,04 ^[16]	0,13 ^[19]	2 h ^[20]
Schwungrad CFK ^[21]	90 - 95	1 - 10	40 - 140	20 s
Superkondensator ^[21]	95	0,1 - 0,2	1 - 5	1 s

Tabelle 1 Vergleich verschiedener Energiespeicher

Als einer der entscheidenden Argumente für die Erforschung einer methanbasierten Energiespeicherung findet sich in diesem Rahmen in den Kategorien Entladungszeit, bzw. auch der Selbstentladung. Hier zeigt sich der entscheidende Vorteile von Methan, bzw. i.A. der chemischen Energiespeicher, gegenüber anderen Speichertechnologien. Diese Vorteile sind noch einmal in Abb. 4 ausführlicher illustriert. Hier sind in einer doppellogarithmischen Darstellung die Speicherkapazität und die Ausspeicherdauer für verschiedene in Deutschland vorhandene Energiespeicher aufgetragen. Es wird deutlich, dass nur die chemischen Energieträger in der Lage sind eine souveräne Sicherstellung der Energieversorgung auch über saisonale Zeiträume hinweg zu gewährleisten [10]. Mit einer Speicherkapazität von ca. 220 TWh im Erdgassystem wäre in Deutschland bei einer durchschnittlichen gebrauchten Leistung von ca. 70 GW_{el} bei einem Wirkungsgrad von 60% bei z.B. einem GuD Kraftwerk rein rechnerisch eine Stromversorgung über einen Zeitraum von mehr als 11 Wochen möglich. Dabei ist natürlich zu beachten, dass in der Realität das Erdgassystem auch den Erdgasbedarf mit aktuell ca. 106 GW durchschnittlichem Leistungsbedarf versorgen muss [22].

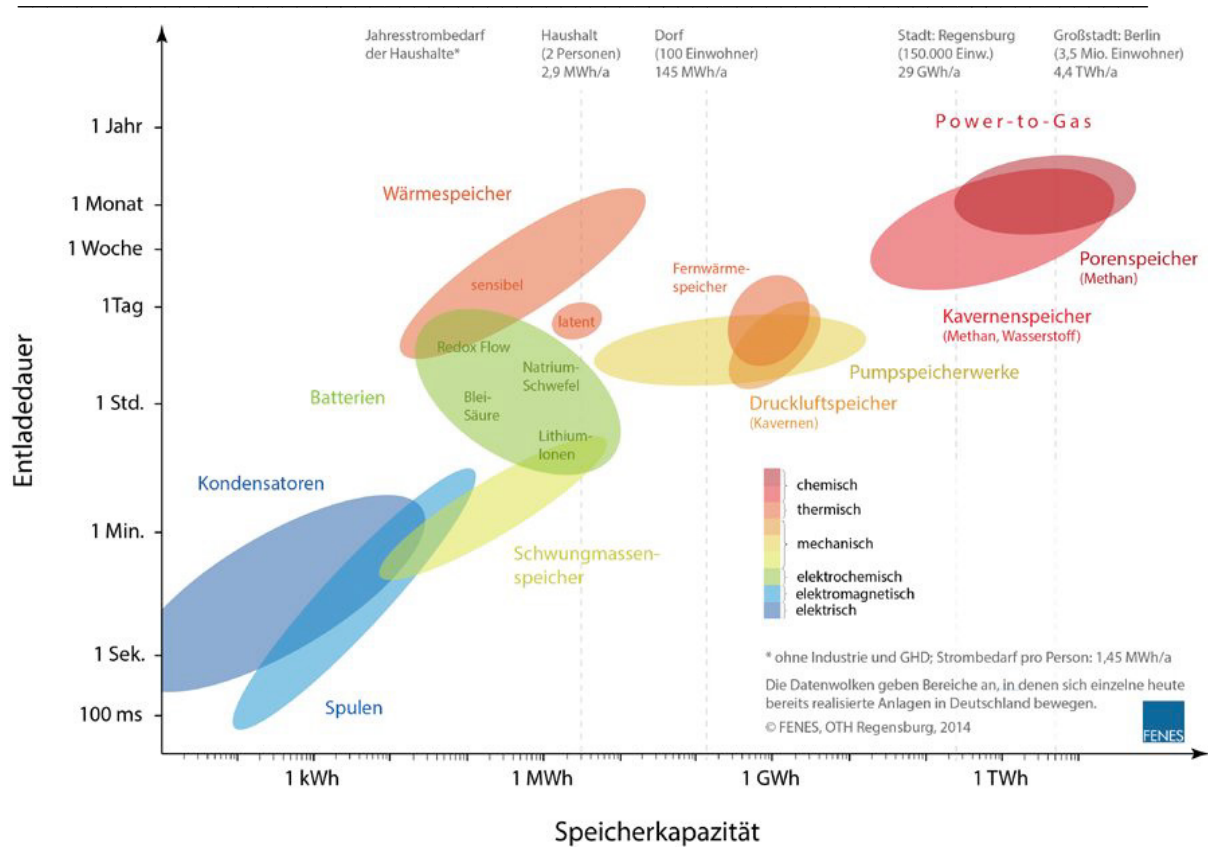


Abb. 4 Speicherarten im Vergleich nach Speicherkapazität und Ausspeicherdauer. Die Datenwolken repräsentieren in Deutschland existierende Anlagen im Jahr 2013 [10].

4 Theoriehintergrund

4.1 Heterogene und homogene Katalyse

Bei der Katalyse wird mittels eines Katalysators in die Kinetik von chemischen Reaktionen eingegriffen. Sie sorgt für eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion, indem ein alternativer Reaktionsweg eröffnet wird. Die Reaktion wird durch die Umgehung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes beschleunigt, oder die Selektivität einer bestimmten Reaktion gesteigert. Definitionsgemäß muss der Katalysator nach einem Reaktionszyklus wieder in seiner Ursprungsform vorliegen und darf sich während des Prozesses nicht verbrauchen.

Nur mithilfe der Katalyse lassen sich viele industriell erzeugte chemische Produkte wirtschaftlich darstellen. Mittlerweile werden über 85% - 90% aller chemischer Produkte katalytisch umgesetzt, dies zeigt, dass die Katalyse von enormer volkswirtschaftlicher Bedeutung ist [23].

Prinzipiell lassen sich die beiden groben Hauptkategorien heterogene und homogene Katalyse benennen. Je nach Aggregatzustand von Substrat und Katalysator lassen sich die meisten Katalysereaktionen einer der beiden Kategorien zuordnen. Dazwischen liegt darüber hinaus noch die Phasentransferkatalyse, bei der Substrat oder Katalysator den Aggregatzustand während der Reaktion ändern.

Im Folgenden soll hauptsächlich auf die heterogene Katalyse eingegangen werden, der auch die in dieser Arbeit genutzten Reaktionen zugeordnet werden. Des weiteren soll auf die Wirkungsweise und den Aufbau der verwendeten und möglicher alternativer Katalysatoren eingegangen werden.

Bei der homogenen Katalyse ist das Hauptmerkmal, dass der Katalysator und die Reaktanden in der gleichen Phase vorliegen. Vorteile dieser Form der Katalyse liegen z.B. in den mildereren Umgebungsbedingungen wie weniger extreme Druckverhältnisse, oder geringere Temperaturen, sowie oft eine bessere Selektivität.

Als wichtigste Vertreterin der homogenen Katalyse ist die enzymatische Biokatalyse zu nennen. Im Bereich der Methansynthese lässt sich hier als vergleichenden Reaktionsmechanismus zum Sabatier-Prozess die mikrobakterielle Methanogenese aufführen, siehe Kapitel 4.3.

Dem gegenüber steht die heterogene Katalyse bei der der Katalysator und die Reaktanden in unterschiedlichen Phasen vorliegen. Bei den meisten Verfahren der heterogenen Katalyse liegt der Katalysator als Feststoff und die Reaktanden in gasförmiger oder flüssiger Form vor. Ein entscheidender Vorteil dieses Verfahrens liegt in der leichten Trennbarkeit des entstehenden Produkts und des im Prozess verbleibenden Katalysators.

Ein Versuch, die Vorteile beider Katalyseverfahren zu vereinigen, ist die Heterogenisierung homogener Katalysatoren [24]. Hier werden z.B. lösliche Übergangsmetallkomplexe homogener Katalysatoren auf festen Trägermaterialien fixiert. Die Fixierung kann als kovalente Bindung, ionische oder adsorptive Bindung, oder auch als Einlagerung in poröse Substrate umgesetzt werden.

4.2 Katalysatoren

Im Allgemeinen sind die wichtigsten Eigenschaften der Katalysatoren die Aktivität, also die turnover-frequency (TOF) pro aktivem Zentrum, und die Selektivität einer bestimmten Reaktion. Weitere Eigenschaften sind u.a. die Langzeitstabilität, oder die Temperaturbeständigkeit. Für die Aktivität eines Katalysators kann die Tendenz formuliert werden, dass je geringer die atomare Dichtepackung der Katalysatoroberfläche ist, desto aktiver ist der Katalysator. Den gleichen Effekt haben auch atomare Kanten, Stufen, oder Fehlstellen, die immer eine Symmetriebrechung einer homogenen Oberfläche darstellen und für eine Veränderung der elektronischen und atomaren Oberflächenstruktur sorgen und somit als Ansatzpunkt für eine katalytische Aktivität dienen. Oberflächenzustände, oder auch Defektzustände, verursacht durch freie Bindungen der Oberflächenatome sind gewünschte Eigenschaften von Katalysatoren, die entsprechend den beteiligten Reaktanden "designed" werden können.

Eine Möglichkeit die Attraktivität der Festkörperoberfläche zu beschreiben ist die freie Oberflächenenergie:

$$\gamma = \Delta H_{coh} \frac{Z_s}{Z} N_s \quad (1)$$

mit der Kohesionsenthalpie ΔH_{coh} , der Anzahl der fehlenden nächsten Nachbarn des Oberflächenatoms Z_s , der Koordinationszahl der Bulk-Atome Z und der Atomdichte an der Oberfläche N_s . Die freie Oberflächenenergie ist immer positiv und je höher diese ist, desto leichter fällt es anderen von außen kommenden Molekülen die bestehende Oberflächenstruktur zu stören und dort anzudocken. Da die freie Oberflächenenergie proportional zu ΔH_{coh} ist, heißt dies, dass die Übergangsmetalle mit halb gefülltem d-Band die höchsten freien Oberflächenenergien aufweisen und somit gute Katalysatoren darstellen [23].

Im Allgemeinen ist bei Katalysatoren noch zwischen den Kategorien Vollkatalysator, Substrat oder auch Supporter und den Promotern zu unterscheiden.

Als Vollkatalysatoren werden Materialien bezeichnet die vollständig aus der aktiven Komponente bestehen. Das Substrat, bzw. das Trägermaterial, übernimmt verschiedene Aufgaben. Zum einen dient es der Aufnahme der aktiven Komponente auf der meist porösen Oberflächenstruktur und vergrößert dadurch die aktive Oberfläche des Katalysators, wodurch aktives Material eingespart werden kann. Des weiteren können durch das Substrat die mechanischen Eigenschaften verbessert werden, wodurch der Katalysator widerstandsfähiger gegenüber äußeren Einflüssen wird. Eine weitere sehr wichtige Eigenschaft der Support-Materialien besteht in der direkten Einflussnahme an dem katalytischen Prozess. Die Adsorptions- und Desorptionseigenschaften, sowie die Transporteigenschaften auf der Oberfläche des Supportmaterials bzgl. der gewünschten Spezies sind von entscheidender Bedeutung für die katalytische Performance des Gesamtkatalysators. Schlussendlich wirkt sich der Supporter auch auf die elektronische Struktur des eigentlich aktiven Materials aus und beeinflusst somit direkt die katalytische Aktivität und Selektivität gewünschter Reaktionen.

Ein Promotor dagegen beeinflusst durch seine geringe Zugabe die Eigenschaften des Katalysators, vergleichbar mit dem Dotierungsprozess der Halbleitertechnologie. Promotoren können in zwei Typen klassifiziert werden, einmal als Promotor für die Elektronenmobilität des

Katalysators und zum anderen als Strukturpromotor für die Verbesserung von z.B. der thermischen oder mechanischen Stabilität des Substrats oder z.B. für die Veränderung der Kristall- oder Porenstruktur.

Katalysatoren speziell für den Methanisierungsprozess von Kohlenstoff-Oxiden sollten eine hohe Aktivität bei niedrigen Temperaturen, aber auch eine hohe Stabilität bei hohen Temperaturen aufweisen. Was zunächst widersprüchlich erscheint, begründet sich jedoch durch die prinzipiellen Eigenschaften stark exothermer Reaktionen, die durch niedrige Temperaturen favorisiert ablaufen, jedoch selbst sogenannte Hotspots erzeugen, die durch lokal hohe Temperaturen gekennzeichnet sind.

Schon die ersten Katalysatoren für die Sabatier-Reaktion waren von Sabatier selbst auf Nickelbasis entwickelt worden [25]. In den 1970er Jahren wurde dann auf Grund der Ölkrise begonnen systematisch nach geeigneten Katalysatoren für die Erzeugung von synthetischen Kohlenwasserstoffen zu suchen. Dafür kamen hauptsächlich die Übergangsmetalle der 8. bis 10. Nebengruppe des Periodensystems (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) zum Einsatz [26], [27], [28], [29], [30].

Als einer der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte bei der Kohlenstoff-Oxid Methanisierung wird oft die C-O Dissoziation genannt [31], [32], [33], [34]. Für diesen Fall lässt sich entsprechend dem Sabatier Prinzip³ den in Abb. 5 dargestellten Volcano Plot für die Aktivität verschiedener Übergangsmetalle für die Dissoziation der CO Bindung messen.

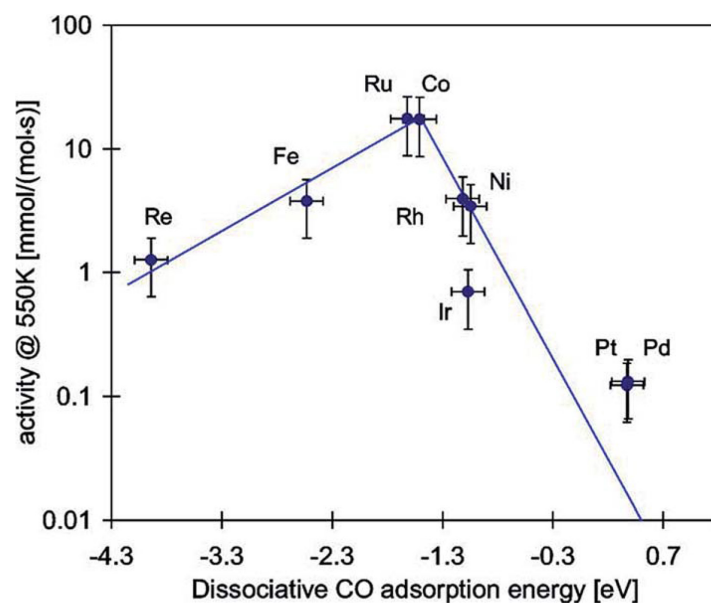


Abb. 5 Volcano Plot für die Aktivität der CO Dissoziation für verschiedene Übergangsmetalle als Funktion der Reaktionsenergie der Chmiesorption [35]

³ Das Sabatier Prinzip besagt, dass es für die katalytische Aktivität einen optimalen Fall gibt, in dem die Interaktion zwischen Katalysator und Reaktanden die "richtige" Stärke aufweist, um die Edukte adsorbieren und die Produkte in einem guten Verhältnis desorbieren zu können.

Man sieht, dass das in der Industrie oft verwendete Basismaterial Nickel im oberen Drittel der Aktivität verortet ist, bei einer Dissoziationsenergie von ca. -1,1 eV. Hier wird eine geringe Einbuße der Aktivität im Vergleich zu Ruthenium oder Cobalt in Kauf genommen, jedoch ist das entscheidende Argument für Nickel die geringen Beschaffungskosten.

In Abb. 6 ist die Performance verschiedener Katalysatoren für die Methanisierung von Kohlenstoffdioxid [36] zusammengefasst. Der Großteil der getesteten Katalysatoren weisen als aktives Material Nickel auf, das auf unterschiedlichen Substraten aufgebracht ist. Auch ruthenium- und cobalthaltige Katalysatoren sind in der Zusammenfassung enthalten.

Catalysts	Preparation methods ^d	Active metal content wt%	Catalytic performance					Stability test time/h	Ref.
			P/MPa	WHSV/(mL g ⁻¹ h ⁻¹)	T/°C	X _{CO₂} /%	S _{CH₄} /%		
Ni-Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	I	10	3.0	30 000 h ⁻¹	300	70	—	—	45
Ni-TiO ₂	DP	15	0.1	2400 h ⁻¹	218	50	99	—	46
Co/KIT-6	I	20	0.1	22 000	260	45	99	—	47
Ru-TiO ₂	Barrel-sputtering	0.8	0.1	864	180	100	100	170	48
Ni-CeO ₂	I	10	0.1	10 000 h ⁻¹	300	~90	100	—	49
Ni _{0.8} Mg _{0.2} O@SiO ₂	CP	—	0.1	60 000	250	78	99	100	50
Ni/MSN ^a	I	5	0.1	50 000	300	64.1	99.9	200	51
Ni/H-Al ₂ O ₃ ^b	HT	20	0.1	2400	234	50	—	252	52
Ni-Ru/γ-Al ₂ O ₃	CP	Ni: 10; Ru: 1.0	0.1	9000 h ⁻¹	350	70	—	100	53
Ru-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	I	2	0.1	10 000 h ⁻¹	300	60	99	—	54
Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂	Combustion	—	0.1	45 000	450	55	99	—	55
Ni/MCM-41	HT	3	0.1	5760	400	56	96.1	—	56
Ni/MC γ-Al ₂ O ₃ ^c	I	20	0.1	9000	300	74	100	10	57
Co _{0.4} Ni/SiO ₂	I	10	0.1	13 200	300	58	—	—	58

^a MSN = mesostructured silica nanoparticles. ^b H-Al₂O₃ = hierarchical flowerlike Al₂O₃ matrix. ^c MC = mesoporous nanocrystalline γ-Al₂O₃.

^d I: impregnation; CP: co-precipitation; HT: hydrothermal synthesis; DP: deposition-precipitation.

Abb. 6 Zusammenfassung der Performance verschiedener Katalysatoren für die Methanisierung von Kohlenstoffdioxid, aus [36]

Der Massenanteil der aktiven Komponente variiert zwischen 0,8% bis 20%, wobei bei den niedrigeren Massenanteile das teurere und seltenere Ruthenium eingesetzt wurde. Nur bei Ruthenium konnte ein Umsatz und eine Selektivität von 100% erreicht werden, dies sogar bei nur 180°C Reaktionstemperatur. Die Umsätze liegen zwischen 50% und 90% für die auf Nickel basierenden Katalysatoren, generell liegt eine hohe Selektivität von knapp 100% für die Methanisierung von Kohlenstoffdioxid vor. Wobei anzumerken ist, dass die doch eher niedrigen Umsatzraten auf die zum Teil sehr hohen Raumgeschwindigkeiten von bis zu 60000 h⁻¹ zurückzuführen sein könnten.

Als Substrate für die Methanisierung kommen oft Metalloxide zum Einsatz, dabei ist dies meistens Aluminiumoxid, Al₂O₃ [37], [38], oder Siliziumoxid, SiO₂ jedoch werden u.a. auch ZrO₂, TiO₂ und CeO₂ mit guten Resultaten eingesetzt [37], [39], [40], [41]. Sehr erfolgreich wurde auch Siliziumcarbid, SiC, getestet [42]. Verschiedene Herstellungsverfahren des gleichen Gesamtkatalysators führen dabei zu signifikanten Unterschieden in der katalytischen Performance. Dabei ist z.B. ein entscheidender Parameter die Stärke der Interaktion zwischen aktivem Material und dem Substrat.

Als Promotoren für den Methanisierungsprozess wird u.a. MgO eingesetzt, was für eine Verbesserung der Verhinderung einer Kohlenstoffablagerung und der Verhinderung einer Sinterung des Nickels sorgt [43], [44].

Ein weiterer erwähnenswerter Katalysator ist das stabile Elektrid [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺(e⁻)₄ oder kurz (C12A7:e⁻), welches von Hosono et. al eingehend studiert wurde [45], ein Calciumaluminat

welches auch in Zementverbindungen zu finden ist. Dies bedeutet eine hohe Verfügbarkeit mit einem geringen Kostenaufwand.

Sie zählen im Prinzip zur Kategorie der Vollkatalysatoren, vereinen aber verschiedene Eigenschaften in einem Makromolekül. Eine Illustration des Elektrids (C12A7:e^-) ist auf Abb. 7 dargestellt.

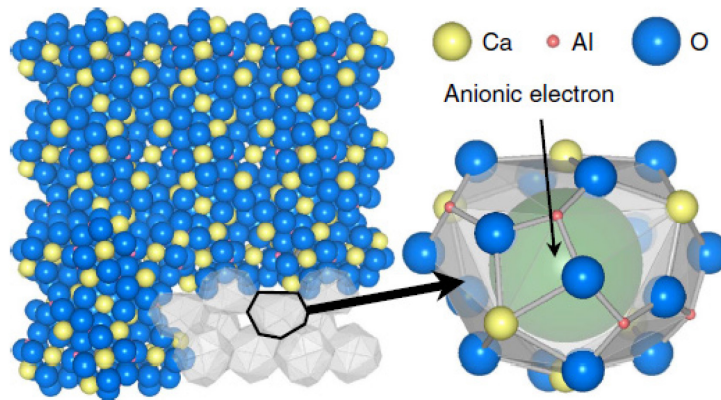


Abb. 7 Veranschaulichung der Kristallstruktur des anorganischen Makromoleküls des Elektrids C12A7:e^- . In dem Ausschnitt ist die Teilstruktur der Oxidfehlstelle dargestellt, wo ein anionisches Elektron zurückbleibt [45].

Die Einheitszelle des C12A7:e^- setzt sich aus $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ zusammen. Das elektrisch neutrale Makromolekül besteht aus zwei Einheitszellen, bei denen zwei Oxidionen O^{2-} durch vier anionische e^- ausgetauscht wurden. Jedes Polygon innerhalb der Einheitszelle besitzt eine positive Ladung von $1/3$, wodurch klar wird, dass insgesamt 12 Polygone die elektrisch neutrale Zelle bilden in denen sich die vier Elektronen delokalisiert aufhalten. Die Austrittsarbeit des Elektrids liegt bei $2,4 \text{ eV}$ und ist somit mit den hoch reaktiven Alkalimetallen vergleichbar.

Eine Aktivierung des Kohlenstoffdioxids konnte bei Raumtemperatur gezeigt werden und scheint somit zukünftig ein vielversprechender Kandidat für einen kostengünstigen und hoch aktiven Katalysator für die Methanisierung von CO_2 zu werden.

Entsprechend den oben aufgeführten Bedingungen und Eigenschaften für einen sinnvollen Katalysator für die Methanisierung von CO_2 sind im Rahmen dieser Arbeit die drei folgenden Katalysatoren zum Einsatz gekommen:

a) Nickel auf Silica/Alumina

Nickel auf Silica/Alumina ($\text{Ni auf SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) ist ein Produkt von Sigma Aldrich in Pulverform und wurde in der ersten Messphase der Technikumsanlage am Kraftwerk als Katalysator für die Methanisierung eingesetzt.

Technische Daten:

Nickel auf Silica/Alumina, ca. 65% wt. (+/-5%) Ni

Form: Pulver

Oberfläche: $175 \text{ m}^2/\text{g BET}$

Produktnummer: 208779

b) METH134

METH134 der Firma C&CS ist ein kugelförmiger Katalysator auf Nickelbasis. Als Substrat wird Alumina (Al_2O_3) eingesetzt. Dieser Katalysator wurde in der zweiten Kraftwerksphase verwendet.

Technische Daten:

Name: METH134

Ni-Gehalt: 20 wt%

CaO-Gehalt: 5 wt%

Trägermaterial Al_2O_3 : 65 wt%

Form: Kugeln (3-6mm)

c) ReforMax 450 LDP

Reformax 450 der Firma C&CS ist ein ringförmiger Katalysator auf Nickelbasis. Als Substrat wird Alumina (Al_2O_3) eingesetzt. Interessante Eigenschaften waren laut Herstellerangaben die hohe Temperaturbeständigkeit von bis zu 1000°C.

Technische Daten:

Name: Reformax 450

Ni-Gehalt: 5,5 wt%

Form: Ringe (16x16x6mm)

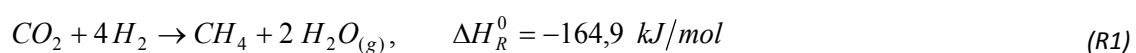
Trägermaterial Al_2O_3

4.3 Sabatier-Reaktion - ihre Thermodynamik und ihre Konkurrenten

Die Sabatier Reaktion wurde schon im Jahr 1902 entdeckt, sie hatte lange Zeit hinweg wenig Bedeutung. Popularität gewann sie schlagartig durch den geplanten Einsatz für eine mögliche Mars-Mission der NASA. Hier sollte das CO_2 , welches ein Hauptbestandteil der Marsatmosphäre darstellt, zusammen mit terrestrischen Wasserstoff für die Produktion von Treibstoff genutzt werden, sowie durch eine nachgeschaltete Elektrolyse des entstehenden Wassers der nötige Sauerstoff für die menschliche Atmung produziert werden [46].

Im Zeitalter der Energiewende stellt die Sabatier Reaktion darüber hinaus einen geeigneten Weg zur Verfügung, um den Energiespeicher Methan in einen geschlossenen Kohlenstoffkreis zu integrieren.

Die Sabatier Reaktion



weist unter Standardbedingungen eine negative Reaktionsenthalpie auf, wie auch eine freie Enthalpie von $\Delta G_{298K} = -130,8 \text{ kJ/mol}$, sie läuft also prinzipiell von allein [47]. Die größte Hürde für eine sinnvolle Nutzung der Sabatier Reaktion und dem Kohlenstoffdioxid als eine Ressource stellt die Inertheit der stabilen Bindung des CO_2 dar. Die Standardbildungsenthalpie von CO_2 liegt bei $\Delta H_f^0 = -393,5 \text{ kJ/mol}$ [48], was schon darauf hinweist, dass eine erhebliche Aktivierungsenergie aufzubringen ist, um die Molekülstruktur aufzubrechen. Eine Erhöhung der Temperatur, um die Aktivierungsenergie zu überwinden führt jedoch entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht zu einer Verschiebung der Reaktion auf die Eduktseite, da die Gleichgewichtskonstante der Reaktion kleiner wird. Dies ist auf der in Abb. 8 dargestellten thermodynamischen Analyse der Sabatier Reaktion zu sehen, wo die Abhängigkeit des CO_2 Umsatzes, der CH_4 Selektivität und des CH_4 Ertrages von Temperatur und Druck abgebildet sind. Die Druckabhängigkeit zeigt eine Verbesserung der Performance in allen drei Parametern durch Erhöhung des Druckes.

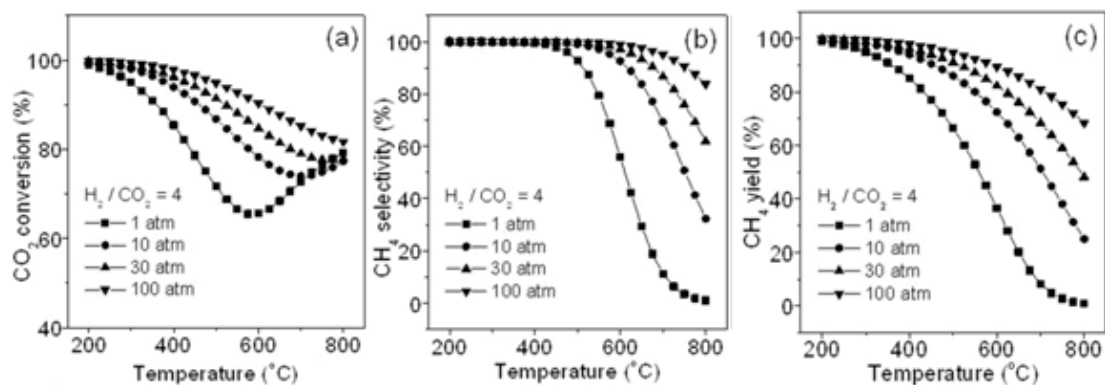


Abb. 8 Thermodynamische Analyse der Sabatier Reaktion: a) Umsatz, b) Selektivität, c) Ertrag, aus [49]

Das linear aufgebaute CO_2 Molekül weist partielle Ladungsverschiebungen auf, die für eine katalytische Aktivierung des CO_2 vorteilhaft sind. Die Sauerstoffatome weisen eine partielle negative Ladung und der Kohlenstoff eine partiell positive Ladung auf, mit anderen Worten ist der Kohlenstoff elektrophil und der Sauerstoff nukleophil. Die lineare Geometrie des CO_2 Moleküls führt zu der Notwendigkeit, dass eine geeignete Katalysatoroberfläche attraktive Eigenschaften gegenüber dem nukleophilen Sauerstoffatom aufweisen muss, d.h. der Katalysator muss stärker elektrophil als der Sauerstoff sein.

Weitere Reaktionen, die bei der Methanisierung von CO_2 in Rauchgas eine Rolle spielen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2 Reaktion, die bei der Methanisierung von Kohlenstoff-Oxiden u.a. beteiligt sind. Auf Basis von [49]

Nr.	Reaktionsgleichung	ΔH_{298K} [kJ/mol]	Bezeichnung
R2	$\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ Spezialfall von Fischer-Tropsch (R9)	- 206,1	CO Methanisierung
R3	$2 \text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	- 247,3	Inverse CH_4/CO_2 Reformierung

Nr.	Reaktionsgleichung	ΔH_{298K} [kJ/mol]	Bezeichnung
R4	$2 CO \rightarrow CO_2 + C$	- 172,4	Boudouard Reaktion
R5	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	- 41,2	Water-Gas-Shift
R6	$2 H_2 + C \rightarrow CH_4$	-74,8	reversibles CH ₄ Cracking
R7	$CO + H_2 \rightarrow C + H_2O_{(g)}$	- 131,3	CO Reduktion
R8	$CO_2 + 2 H_2 \rightarrow C + 2 H_2O$	- 90,1	CO ₂ Reduktion
R9	$n CO + (2n+1) H_2 \rightarrow C_n H_{2n+2}$		Fischer-Tropsch (Alkanbildung)
R10	$O_2 + 2 H_2 \rightarrow 2 H_2O_{(g)}$	-483,6	Knallgasreaktion
R11	$O_2 + C \rightarrow CO_2$	- 393,5	Kohleverbrennung
R12	$O_2 + 2 CO \rightarrow 2 CO_2$	- 566	Kohlenmonoxidverbrennung
R13	$2 O_2 + CH_4 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O_{(g)}$	- 802,3	Methanverbrennung

Die Vielzahl an Reaktionen zeigt die Komplexität der Methanisierung, im Prinzip unterliegen alle Produkte weiteren Folgereaktionen. Dadurch ist die entsprechende Wahl des Katalysators mit der gewünschten Selektivität von entscheidender Bedeutung.

Die Reaktionen R10 bis R13 kommen nur bei der Methanisierung von Kohlenstoffoxiden in Verbindung mit Rauchgas zum Tragen. Hier hat der Restsauerstoff einen enormen Einfluss auf den Katalyseprozess.

In Abb. 9 sind die logarithmisch aufgetragenen Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur der Reaktionen R1 bis R8 aus Tabelle 2 dargestellt [49]. Die Gleichgewichtskonstanten sind nach der van't Hoff Gleichung berechnet:

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_R H_m^0}{RT^2} \quad (2)$$

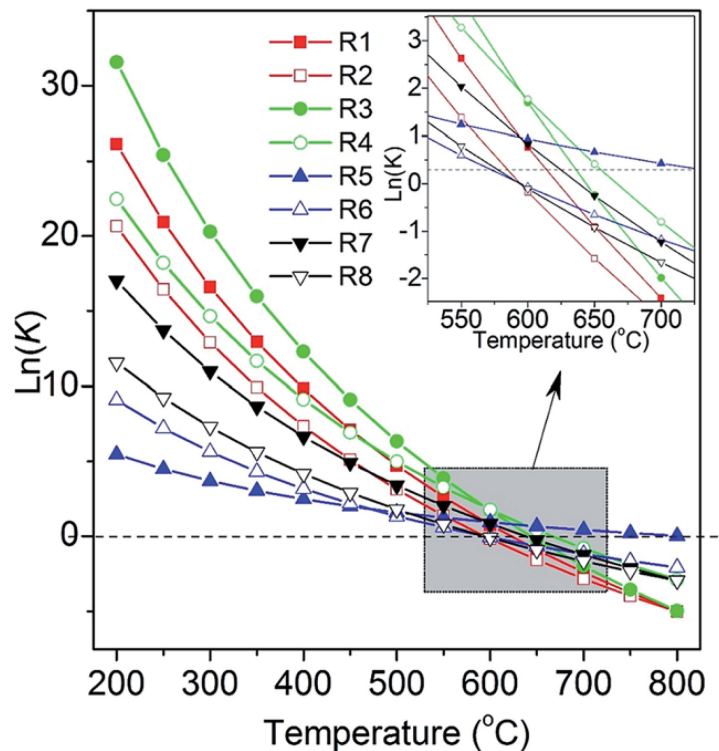


Abb. 9 Nach Gao et al [36] berechnete Gleichgewichtskonstanten für die an der Methanisierung von Kohlenstoff-Oxiden beteiligten Reaktionen. Die Nummerierung der Reaktionen ist Tabelle 2 zu entnehmen.

Es zeigt sich, dass bis zu einer maximalen Temperatur von ungefähr 600 °C die Produktseite aller exothermer Reaktion überwiegt deutlich unterdrückt wird. Das Problem der Produkte der Reaktion R4, R7 und R8, wo elementarer Kohlenstoff erzeugt wird und dies zu einer Deaktivierung des Katalysators führen könnte, wird durch das Vorhandensein von Sauerstoff und den damit einhergehenden Reaktion behoben.

Ein weitere Methode, die stark mit der Sabatier-Reaktion verwandt ist, bietet die Methanisierung über die Methanogenese.

Bei der mikrobiellen Methanogenese können verschiedene Kohlenstoffsubstrate als Grundlage für die Methanbildung dienen. Wird Kohlenstoffdioxid dafür herangezogen, so entspricht die Nettoreaktionsgleichung der des Sabatier-Prozesses. Die dafür notwendigen biologischen Katalysatoren sind u.a. die coenzymatischen F_{420} , die überwiegend oder ausschließlich bei methanogenen Archaeen nachgewiesen wurden [50].

5 Konzeption, Aufbau und Funktion des Mobilen Methanisierungs Container

In diesem Kapitel wird die schrittweise Entwicklung des Mobilen Methanisierungs Container (MoMeC) beschrieben. Dabei geht es im ersten Teil um den Aufbau und die Arbeitsweise des Methanisierungsreaktors und die entsprechende Peripherie. Im zweiten Teil geht es dann um die Überführung der aufgebauten Technikumsanlage in eine mobile Einheit und schließlich um die Integration des MoMeC in ein Kohlekraftwerk.

5.1 Entwicklung der Technikumsanlage

5.1.1 Laboranlage und Upscaling

In der Laboranlage wurden notwendige Experimente für die Entwicklung einer anwendungsbezogenen Technikumsanlage durchgeführt. Aufbauend auf den hier gewonnen Ergebnissen wurde ein Upscaling berechnet und entwickelt.

Die Laboranlage wurde speziell für die Untersuchung der Sabatier-Reaktion unter verschiedenen Bedingungen aufgebaut, das entsprechende Setup ist auf Abb. 10 zu sehen. Der Reaktor hat eine Aufnahmekapazität von ca. 3 - 7 g Katalysator. Das Katalysatormaterial verteilt sich in einem waagrecht liegenden Röhrenreaktor mit einem Innenvolumen von 5 cm^3 bei einer Länge von 10 cm. Dieser liegt in einem all umschließenden Ofen, der für eine homogene Temperaturverteilung in dem Reaktor sorgt. Es stehen zwei Gasversorgungssysteme für unterschiedliche Dimensionierungen des Gasflusses zu Verfügung. In der Line1 ist ein Gesamtfluss von bis zu 3500 ml/min möglich, die Line2 erreicht einen Gesamtfluss von bis zu 250 ml/min, dies entspricht einer Raumgeschwindigkeit im Reaktor von respektive 700 min^{-1} bzw. 50 min^{-1} . Die Durchflüsse können mit den MFCs auf bis zu 1/10 des Maximaldurchflusses geregelt werden, wodurch auch feine Verunreinigungen mittels Gasadditiver simuliert werden können.

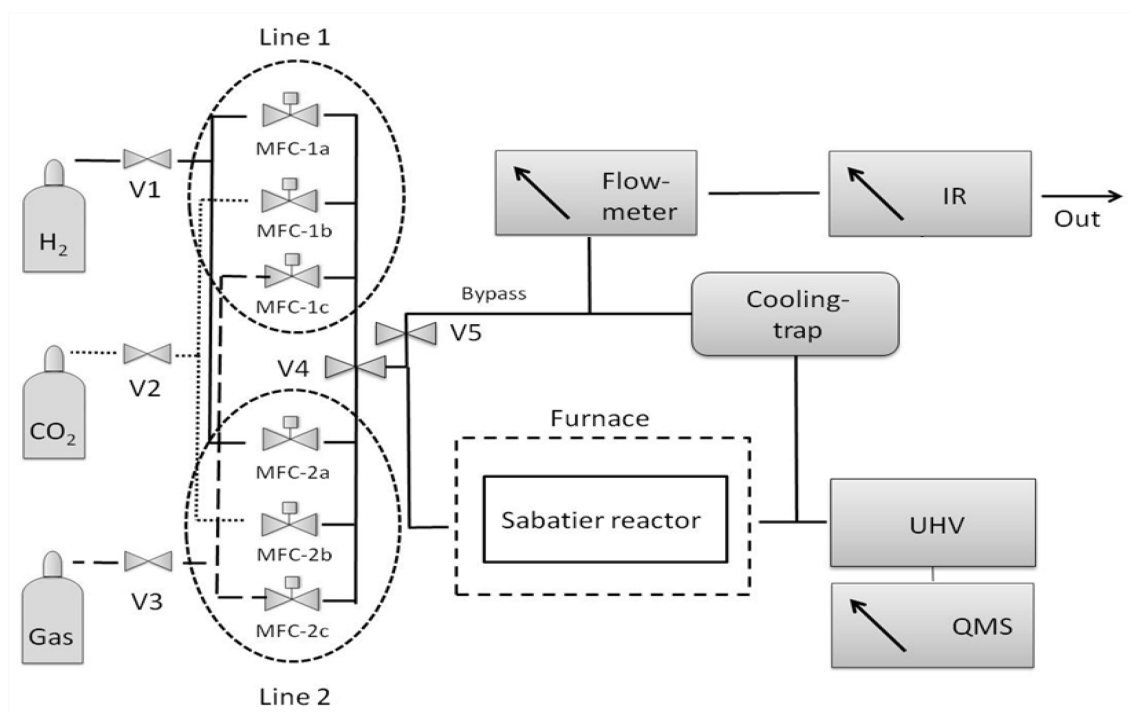


Abb. 10 Systemaufbau der Laboranlage [51]

Für die Produkt- sowie auch für eine separate Eduktgasanalyse stehen zum einen drei Infrarotgasspektrometer für CH_4 , CO und CO_2 zur Verfügung, sowie ein Wärmeleitfähigkeitssensor für die Messung von H_2 . Des weiteren steht ein Quadropolmassenspektrometer für die Gasanalyse, sowie ein mechanisches Hubvolumenmessgerät für die Bestimmung des Gasdurchflusses der Produktgase zur Verfügung. Damit kann die katalytische Performance wie Umsatz, Ertrag und Selektivität, oder auch die Aktivierungsenergie, sowie Desorptionsverhalten von Katalysatoren bestimmt werden [51], [52], [53].

Aufbauend auf den Ergebnissen der Laboranlage wurde dann im Rahmen dieser Dissertation u.a. eine Technikumsanlage berechnet, entsprechend konzipiert und in Betrieb genommen.

Die Grundlage der Berechnung gab der hochgerechnete CO_2 Durchsatz pro Tag. In der Laboranlage waren optimierte Ergebnisse bei einem CO_2 Durchsatz von 20 ml/min erreicht worden, dies entspricht einem Tagesdurchsatz von ca. 50 g [54]. Das gesetzte Ziel war ein CO_2 Durchsatz von 1/4 Tonne pro Tag, was einem Upscaling Faktor von 5000 entspricht.

5.1.2 Aufbau und Komponenten der Technikumsanlage

Entsprechend dem vorangegangenen Kapitel 5.1.1 werden hier nun aufbauend darauf die einzelnen entwickelten Komponenten im Detail beschrieben. In Abb. 11 ist die Prinzipskizze der Methanisierungsanlage dargestellt. Die wesentlichen Bestandteile der Anlage sind:

- Gasversorgung
- Vorheizung
- Reaktorsegmente und Thermoelemente
- Heizung (Heizbänder, Heizmanschette)
- Kühlfalle
- Propangasbrenner mit Einhausung
- Analytik (QMS, IR, Wärmeleitung)

Im folgenden werden die einzelnen Baugruppen beschrieben. Auf spezielle Details zur Analyseeinheit und der Steuerung des Systems wird im folgenden Kapitel 5.1.3 eingegangen, um dann im Kapitel 5.1.5 auf die Aufarbeitung und Darstellung der Messwerte einzugehen.

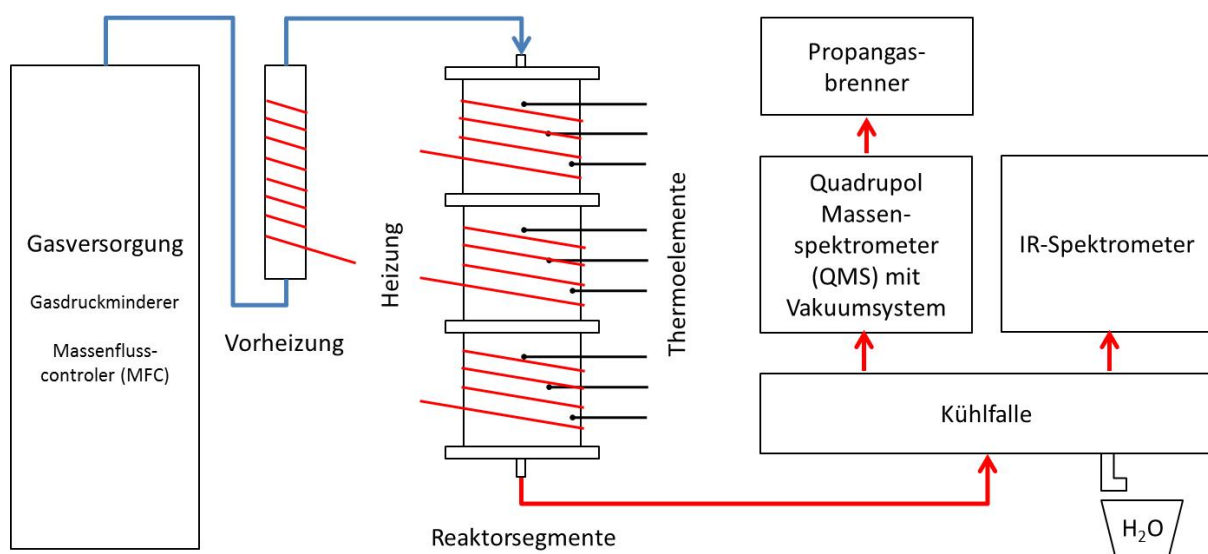


Abb. 11 Prinzipskizze der Methanisierungsanlage

a) Reaktorsegmente und Thermoelemente

Die Segmente des Reaktors (Heizmodule) sind standardisierte Rohre mit benutzerdefinierten Anschlüssen und sind speziell für die Untersuchung der Temperaturentwicklung bei der katalytischen Reaktion mit Hilfe von drei Thermoelementen ausgelegt (Abb. 12). Die Module haben eine Höhe von 174 mm und einen Durchmesser von 154 mm mit einer Mantelstärke von 2 mm. Alle Anschlüsse sind für den CF-Standard konzipiert. Die Abdichtung der

Flanschanschlüsse erfolgt wegen der hohen Ausheizbarkeit durch eine aus sauerstofffreiem (OHCF) Kupfer bestehende Flachdichtung. Die Segmente sind aus Edelstahl mit der Werkstoffnummer 1.4301 gefertigt und gewährleisten mit der hohen Temperatur- sowie Säurebeständigkeit einen sicheren Arbeitsablauf.

Die Thermoelemente des Reaktors sind fertig konfektionierte Mantelthermoelemente (Typ K) mit einem Anschluss für Miniaturstecker. Alle Thermoanschlüsse sind für die Klemmringverschraubung konzipiert. Ein entsprechender Adapter für die Anpassung an den CF-Standard wurde in unserer Werkstatt gefertigt. Die Abdichtung der Elemente erfolgt über das Einpressen des Klemmkonus der Schraubverbindung im Mantelkörper. Dieser besteht aus einer korrosionsbeständigen Nickelbasislegierung, die vor allem für Hochtemperatur-Anwendungen geeignet ist. Die Stabform der Elemente ermöglicht im Zusammenspiel mit der Klemmringverschraubung eine variable Einbautiefe in den Segmentkörper.

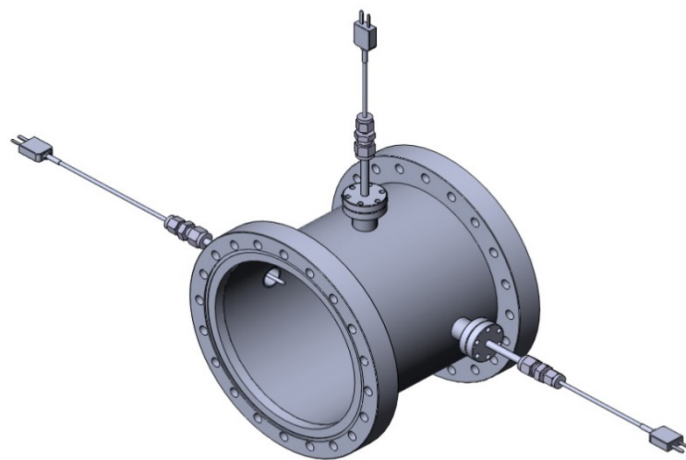


Abb. 12 Segment des Reaktors mit Thermoelementen

Der Reaktor lässt sich modular aus den beschriebenen Segmenten aufbauen. In der kompletten Ausbaustufe besteht er aus 10 Segmenten, wobei jeweils 5 Segmente einen Turm bilden. Das Gesamtvolumen beträgt 30 dm³. Die Nummerierung der Einzelsegmente erfolgt in Reihenfolge ihres Aufbaus (vergleiche Abb. 13). In einem Segment sind 3 Thermoelemente eingelassen (siehe Abb. 14). Der Messkopf des oberen Thermoelementes (T1) befindet sich horizontal gesehen in der Mitte des Reaktors. Das mittlere Element (T2) misst genau im Bereich zwischen Zentrum und Reaktorinnenwand. Das untere Thermoelement (T3) zeichnet die Temperatur in der Nähe der Reaktorinnenwand auf. Über dieses Element wird auch die Heizung des Segmentes gesteuert, um ein akzeptables Gleichgewicht zwischen der Trägheit des Aufheizverhaltens und der Homogenität der Temperaturverteilung zu erreichen.

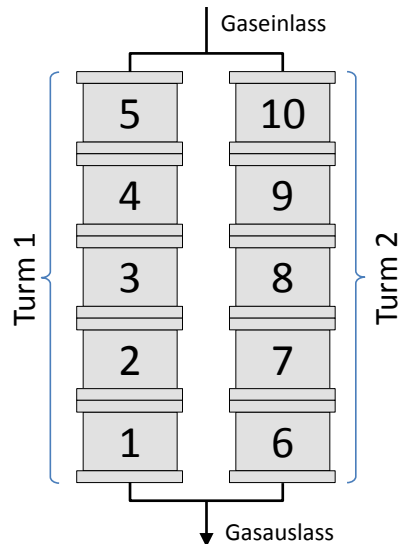


Abb. 13 Schematischer Aufbau des Reaktors bei voller Ausbaustufe (2 Türme zu je 5 Segmenten) inkl. Nummerierung der Einzelsegmente.

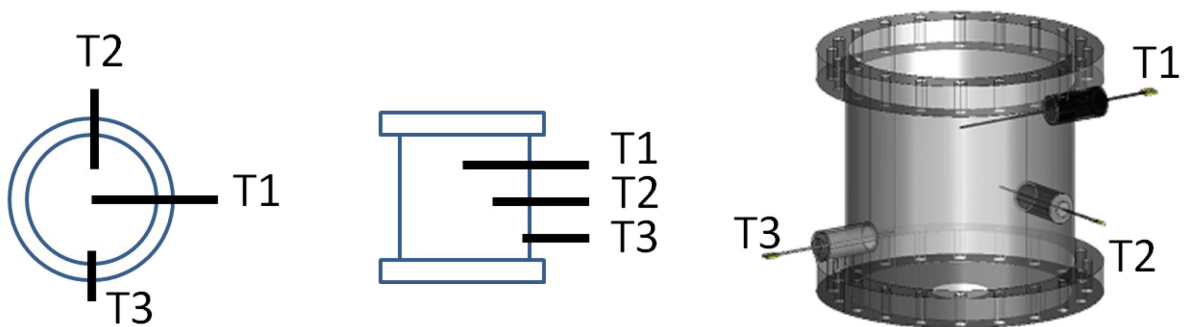


Abb. 14 Lage der Thermoelemente im Reaktorsegment

b) Heizung : Heizbänder und Heizmanschette

Die Heizbänder der ersten Versuchsreihe sind fertig konfektionierte, flexible Heizbänder mit kupfervernickeltem Außengeflecht als Schutzleiter und für Temperaturen bis 450°C einsetzbar. Die Heizleiter sind im Glasgewebe eingelegt und elektrisch isoliert. Die Heizbänder sind um die Segmente in gleichmäßigen Abständen gewickelt, wobei sich die Wicklungen nicht kreuzen bzw. berühren. Aluminiumfolie dient als Wärmeisolierung und ist um den gesamten Reaktor gelegt.

Die Heizmanschette (pro Segment) ist eine nach Zeichnung angepasste Manschette für Temperaturen bis 450°C. Das Material der Heizfläche besteht aus Glasgewebe, die Betriebsisolierung des Heizleiters aus Textilglas, der Außenmantel aus Aluminium beschichtetem Glasgewebe. Die geschlitzte Ausführung der Manschette passt sich den Oberflächen des Segmentes an, damit reduziert sich die Installationszeit auf ein Minimum.

In den ersten Versuchen hat sich gezeigt, dass die maximalen Einsatztemperaturen der Heizbänder bzw. Heizmanschette nicht ausreichen, um die technischen Anforderungen im

Betrieb zu erfüllen. Die Maximaltemperaturen von 600°C, die während der Heizphasen temporär und im Betrieb auftreten, führen zum schnellen Verschleiß des Isolationsmaterials der Heizleiter. Die Heizbänder der zweiten Versuchsreihe sind fertig konfektionierte, flexible Hochtemperatur-Heizbänder ohne Schutzgeflecht und einsetzbar für Temperaturen bis 900°C. Die Quarzgarn-Isolierung erlaubt diesen äußerst flexiblen und anschmiegsamen Heizbändern den Einsatz bei sehr hohen Temperaturen. Die Heizbänder sind um die Segmente in gleichmäßigen Abständen gewickelt, wobei sich die Wicklungen nicht kreuzen bzw. berühren. Aluminiumfolie dient als Wärmeisolierung und ist um den gesamten Reaktor gelegt.

c) Kühlfalle

Die Kühlfalle ist eine speziell für die katalytische Sabatier Reaktion ausgelegte Vorrichtung, mit der sich die im Produktgas kondensierbaren Komponenten aus dem Gasstrom abtrennen lassen (Abb. 15). Die Kühlfalle besteht aus den folgenden Komponenten: Kondensatbehälter, Kühlspirale, Kühlmantel, Deckelflansch, Einlass- und Auslassanschlüsse für Gas und Kühlmedium, Ablassventil. Der Kondensatbehälter und der Kühlmantel sind aus einem rostfreien Stahl gefertigt, der sich durch die hohe Druckstabilität und Korrosionsbeständigkeit auszeichnet. Die Kühlspirale ist aus einem Kupferrohr geformt und bietet mit der hohen Windungszahl eine ausreichende Kühlfläche innerhalb des Kühlmantels. Die Kühlspirale wird an den Ein- und Ausgängen mit einem aufgeschweißten Edelstahlrohr verlängert. Damit ist eine thermische Entkopplung des Kühlkörpers vom Kondensatbehälter gewährleistet. Im Kondensatbehälter werden das verflüssigte Wasser gesammelt und über das Ablassventil in periodischen Abständen abgelassen.

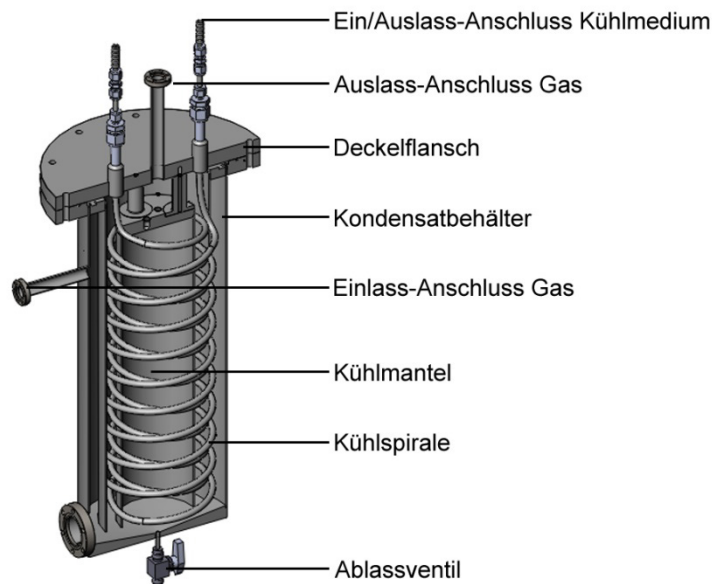


Abb. 15 Schnittdarstellung der Kühlfalle

d) Propangasbrenner und Einhausung

Der Propangasbrenner wird für die Rückverbrennung des Reaktionsgases eingesetzt. Das Reaktionsgas wird mit Hilfe einer Lanze zu dem Flammenbecher des Gasbrenners geführt; die chemische Umsetzung findet dort kontrolliert statt. Der Brand- und Wetterschutz wird durch die Einhausung des Propangasbrenners gewährleistet.

Die Einhausung des Propangasbrenners ist aus feuerverzinktem Glattblech der Stärke 3mm gefertigt (s. Abb. 16). Alle Seitenwände sowie die Dachkonstruktion wurden im Laserschneidverfahren auf die benutzerdefinierten Maße zugeschnitten. Die Lanze wird durch die Klemmverschraubung an einem Seitenblech auf die erforderliche Höhe positioniert. Der Anstellwinkel der Lanze kann durch eine Gelenkverbindung variiert werden, um bei unterschiedlichen Gaseinströmgeschwindigkeiten eine geeignete Position einstellen zu können. Eine Ausfräsung am Frontblech dient als Fenster und kann mit einer drehbar gelagerten Blechplatte geschlossen werden.

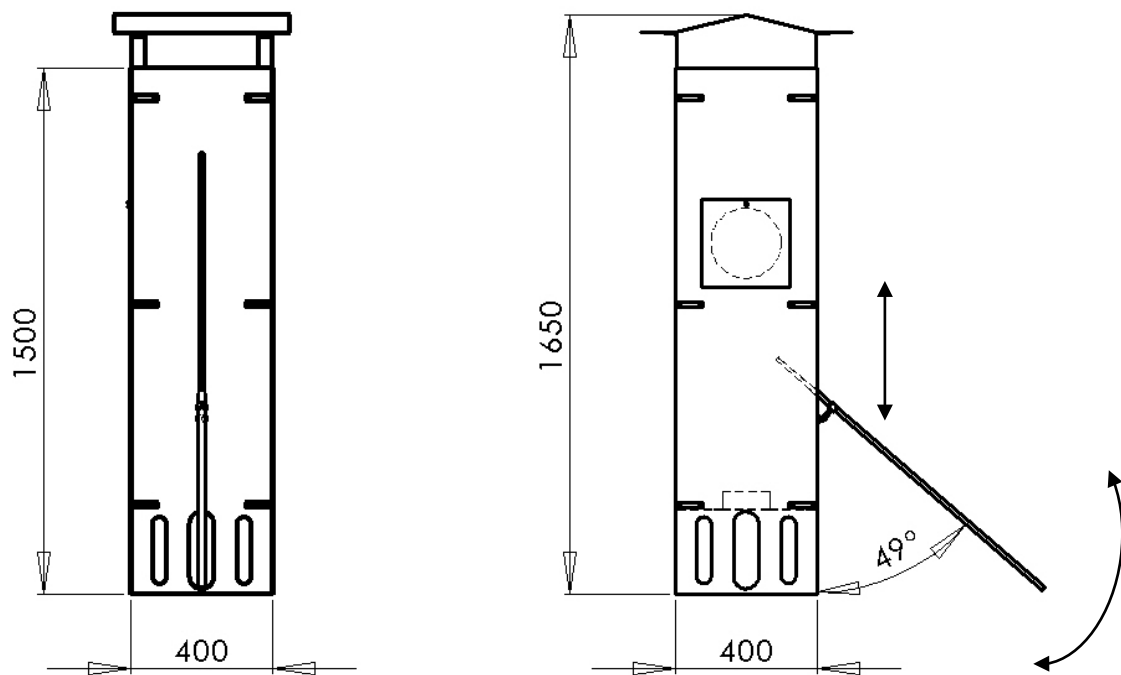


Abb. 16 Einhausung des Propangasbrenners mit Lanze

d) Technischer Aufbau der Technikumsanlage

In Abb. 17 ist schließlich der Gesamtaufbau der Anlage im Planungsstatus abgebildet. Die abgebildete Verrohrung wurde mit nahtlosem Edelstahlrohr des Werkstoffes 316L von Swagelok ausgeführt. Die Rohre haben hinter der Mischbatterie der MFCs einen Durchmesser von 1/2 Zoll

(12,7 mm) mit einer Wandstärke von 0,049 Zoll (1,25 mm). Diese Ausführung ist bei einer Temperatur von ca. 550°C für bis zu 190 bar zertifiziert.

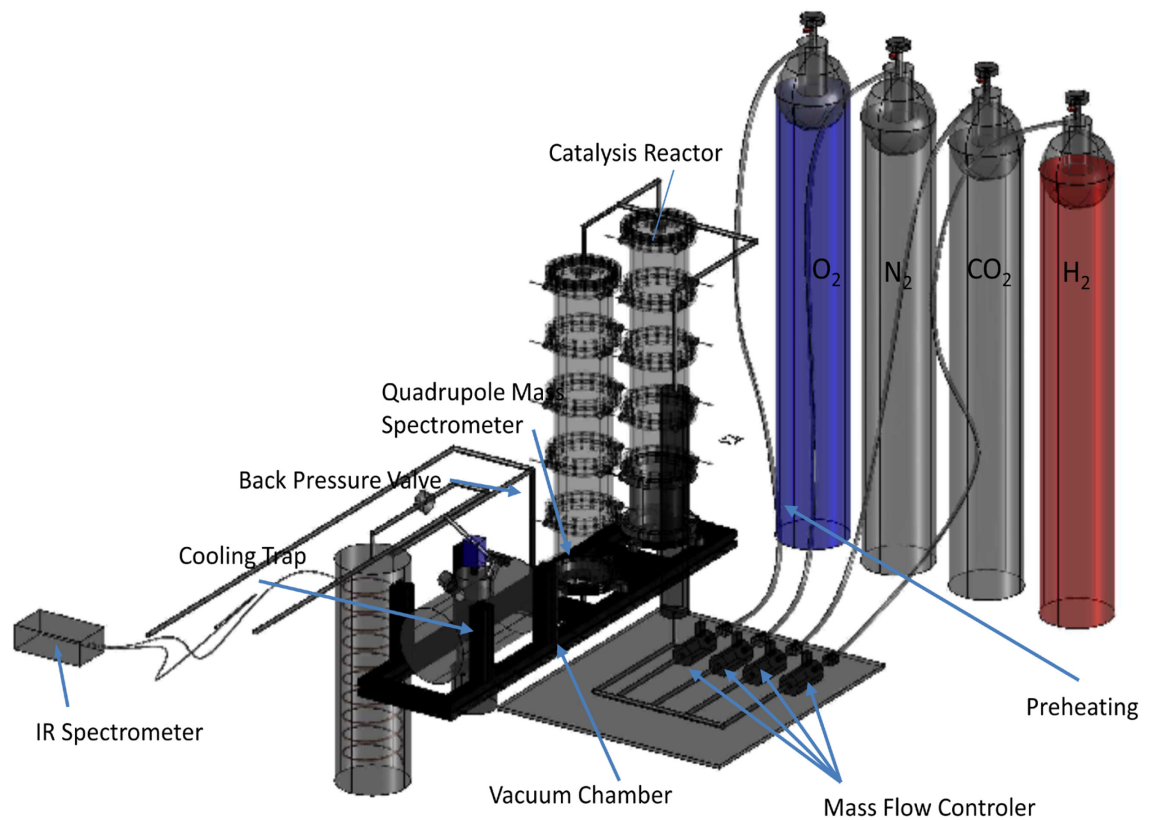


Abb. 17 3d-Modell des Aufbaus der Technikumsanlage

5.1.3 Systemkomponenten der Steuerung und Analytik

In der Technikumsanlage wurden verschiedene Baugruppen für die Edukt- und Produktgasanalyse, die Steuerung der Reaktorheizung und der Mass-Flow-Controller, für das Aufzeichnen von Temperaturen und Drücken, sowie der Raumgasüberwachung verbaut (s. Abb. 18).

Diese sind in der Reihe des Prozessganges im Folgenden beschrieben.

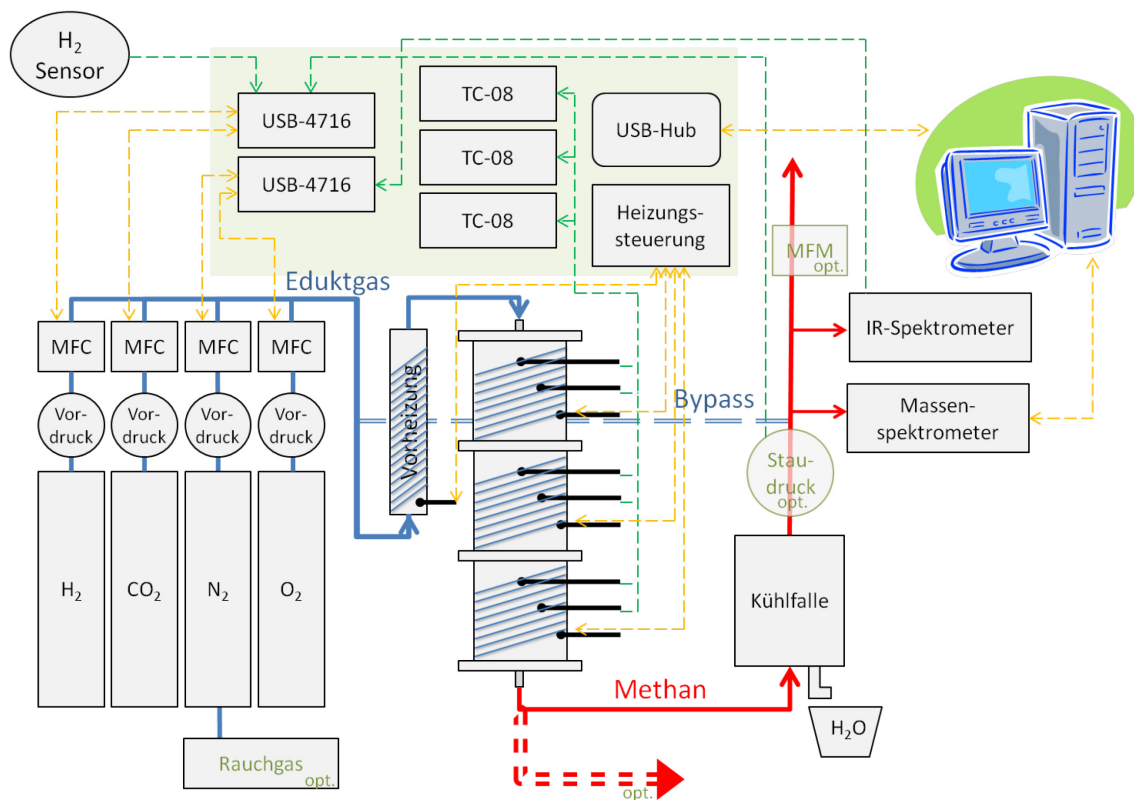


Abb. 18 Prozessschema - optionale Elemente sind gekennzeichnet

a) Mass-Flow-Controller (MFC)

Für die Steuerung der Durchflussmenge der Prozessgase CO₂ und H₂ sowie der Gase zur Simulation einer Rauchgaszusammensetzung, N₂ und O₂, gibt es vier MFCs der Firma Brooks-Instruments. Diese sind auf das jeweilige Gas geeicht und lassen sich über eine Spannung von 0 bis 5V im Durchfluss regeln. Des Weiteren geben die MFCs die momentane Durchflussmenge als Signal von 0-5V aus. Für die Kraftwerksphase wurde der N₂-MFC mit einem entsprechenden Korrekturfaktor für die Gaszusammensetzung des Rauchgases zur Dosierung der Rauchgasmenge verwendet.

Folgend MFCs sind verbaut:

Gas	maximale Durchflussmenge [Nm ³ /h]
H ₂	20 (optional 40)
CO ₂	5 (optional 10)
N ₂ (bzw. Rauchgas)	50
O ₂	3

Tabelle 3 Leistungsvermögen der MFC Gasflusskontrolle

b) Heizungssteuerung

Die Heizungssteuerung erfolgt über einen Mikroprozessor-Mehrkanalregler (CR15) der Firma Horst, der die Heizleistung für insgesamt 15 Kanäle steuern kann. Für jeden Kanal lassen sich 4 unterschiedliche Sollwertprogramme mit 2- oder 3-Punktregelung speichern. Die Temperaturen werden über Thermoelemente vom Typ K erfasst. Der Anschluss an den PC findet über eine RS232 Verbindung (und USB-Serial-Adapter) statt.

Abhängig von der Länge der verwendeten Heizbänder, wurden auch zwei Segmente mit einem Heizband beheizt. Hierbei erfolgt die Temperatursteuerung über den äußeren Messpunkt (siehe Abb. 12) des jeweils oberen Segmentes.

Die ersten 10 Kanäle wurden vor der letzten Kraftwerksphase mit einer Relaisschaltung noch zusätzlich abgesichert. Es wurde von der TRIAC-Schaltung des im Mehrkanal Heizungsreglers CR15 integrierten Platinensteuerung auf eine Solid-State-Relais-Schaltung umgebaut. Diese Solid-State-Relais sind für schnelle Schaltvorgänge geeignet und für die nötige Leistungsaufnahme der Heizbänder ausgelegt. Insbesondere bei den geplanten Langzeitmessungen können damit Kurzschlüsse durch kurzzeitige Leistungsspitzen in der Heizungssteuerung ausgeschlossen werden.

c) Rückdruckregler

Der Rückdruckregler der Firma Swagelok dient zur Steuerung des Reaktordruckes. Der Regelbereich ist über ein Drehventil zwischen 0-17,2bar einstellbar. Das an dem Regler angeschlossene Manometer erfasst einen Druck von 0-25bar und gibt diesen als Spannungssignal von 0-10V aus.

Da der Rückdruckregler nach Herstellerangaben nur bis 60°C ausgelegt ist, konnte er bei höheren Durchflussmengen (z.B. Kraftwerksphase) nicht genutzt werden.

d) H₂-Sensor

Der H₂-Sensor (Hydrogen Alarm Switch) von der Firma Materion wurde für die Raumüberwachung eingesetzt. Er kann eine Wasserstoffkonzentration von 0,1 bis 1% detektieren und verfügt über zwei Alarmschwellen, die individuell eingestellt werden können. Er liefert sowohl einen Alarm-Ton als auch ein Spannungssignal zum Einbinden an den PC.

Die Funktionsweise basiert auf einer optischen H₂ Detektion. Ein verbauter Dünnschichtsensor variiert in Abhängigkeit der H₂ Konzentration die Transmissionsfähigkeit.

e) Mass-Flow-Meter (MFM)

Es standen zur Prozesskontrolle noch zwei MFMs der Firma Brooks zur Verfügung, mit denen der Durchfluss des Produktgases gemessen wird. Diese sind auf N₂ normiert und decken in der Durchflussmenge jeweils einen unterschiedlichen Messbereich ab. Bei Kenntnis der Gaszusammensetzung ist hier der Rückschluss auf den genauen Durchfluss möglich. Wie schon

beim Druckregler/Manometer setzen Temperaturgrenzen eine ausreichende Kühlung und Kondensat-Abscheidung voraus. Während der Kraftwerksphase wurden das MFM ausgebaut.

MFM	Messbereich [ml/min]	Messbereich [Nm ³ /h]
1	0-100	6
2	0-2500	150

Tabelle 4 Leistungsvermögen der MFM Durchflussmesser

Die Anbindung an den PC erfolgt über im Weiteren beschriebene USB-Geräte:

f) USB Geräte

TC-08 Thermocouple Data Logger

Das Gerät der Firma *Pico-Technology* dient zum Auslesen von je 8 Thermoelementen Typ K. Für die Technikumsanlage finden aktuell insgesamt drei Logger Verwendung.

USB-4716

Das USB-Gerät von *Advantech* kann insgesamt die Spannung im Bereich zwischen 0-5V bzw. 0-10V von 16 Kanälen analog auslesen. Die Steuerung der MFCs erfolgt mit dem Gerät über 2 analoge Ausgänge, die eine Steuerspannung von 0-5V (bzw. 0-10V) liefern. Zudem verfügt es über jeweils 8 digitale Ein- und Ausgänge. Eingesetzt werden momentan zwei Geräte. Neben der Ansteuerung und dem Auslesen der MFC-Signale werden noch die Signale des Wasserstoffsensors, des Manometers vom Rückdruckregler, des IR-Spektrometers und des MFM vom Gerät erfasst.

g) IR-Spektrometer

Das Infrarotspektrometer *SSM 6000* der Firma *Pronova* dient zur Messung der Gaskonzentration von CH₄, CO₂ und CO, sowie ein Wärmeleitfähigkeitssensor für die Messung von H₂ im Edukt- bzw. Produktgas. Zur Gasanalyse wird ein Teil des Gases über Pumpen in das Gerät gesaugt über Filter und Kühlung auf 5°C entfeuchtet und aufbereitet. Die Messwerterfassung ist somit druck- und temperaturkompensiert. Die Gaskonzentration wird über ein Display am Gerät angezeigt. Die Datenausgabe am Gerät erfolgt analog mit 4 bis 20mA und wird für die Aufzeichnung am PC über entsprechende Widerstände als Spannung durch das USB-4716 ausgelesen. Die Messbereiche sind wie folgt:

Gas	Messmethode	Bereich
CH ₄	IR-Zweistrahl	0-100%
CO ₂	IR-Zweistrahl	0-30%
CO	IR-Zweistrahl	0-30%
H ₂	Wärmeleitfähigkeit	0-100%

Tabelle 5 Messertbereiche des IR Spektrometers

h) Quadrupol-Massenspektrometer und Vakuumsystem

Das Quadrupolmassenspektrometer (QMS) e-Vision 2 der Firma MKS analysiert die Zusammensetzung der chemischen Substanzen im Reaktionsgas. Mithilfe eines 6 µm Pinholes wird die Produktgasseite von der Vakuumseite nahezu getrennt. Das Pinhole erzeugt durch die definierte Größe und einem bestimmten Differenzdruck einen Kompromiss zwischen nötigem Vakuum für das QMS und dem stetig erforderlichem Nachschub an zu analysierenden Gaskomponenten. Somit ist eine Echtzeitanalyse der Edukt- und Produktgase je nach aktueller Prozessführung möglich.

Im QMS werden die molekularen Gaskomponenten durch Elektronenbeschuss ionisiert. Die so erzeugten Ionen werden in den Massenfilter des Restgasanalysators eingeleitet und nach dem Verhältnis Ladung zu Masse getrennt. Ein Massen-Ladungsverhältnis von 0- 100 kann mit dem e-Vision 2 analysiert werden. Dabei sind auch die entstehenden molekularen Fraktale der verschiedenen Moleküle zu beachten, dadurch können gleiche Ionen-Masseverhältnisse zu unterschiedlichen Herkunftsmolekülen gehören. Die Betriebssoftware EasyView des QMS verarbeitet die gemessenen Ionenströme und stellt diese im Massenspektrum graphisch dar. Querempfindlichkeiten können mithilfe der NIST Internetseite identifiziert werden.

Das Vakuumsystem ist für die Erzeugung und die Aufrechterhaltung des Ultra-Hoch-Vakuums (UHV) erforderlich, dass für den Betrieb des QMS notwendig ist. Zum Vakuumsystem zählen die Vakuumkammer, die Turbomolekularpumpe, die Scrollpumpe und der Gaseinlass mit Blendenflansch. Die Scrollpumpe arbeitet als Vorpumpe und ist der Turbomolekularpumpe vorgeschaltet. Sie erreicht den Enddruck von 1×10^{-2} mbar und erzeugt in der Vakuumkammer ein Feinvakuum. Um den Arbeitsdruckbereich des Spektrometers zu erreichen, wird zusätzlich die Turbomolekularpumpe eingesetzt. Durch das hohe Kompressionsverhältnis dieser Pumpe wird ein UHV von bis zu 1×10^{-7} mbar in der Vakuumkammer erzeugt. Damit ist ein sicherer Betrieb für das QMS gewährleistet. Der Gasanfall, der durch den Gaseinlass am Blendenflansch entsteht, kann mithilfe dieser Pumpenkonfiguration schnell abgepumpt werden.

Für die Messung sind zwei Operationsmodi interessant: Das Übersichtspektrum gibt Aufschluss über die im Gas enthaltenen Stoffe (s. Abb. 19). Im Peak-Jump-Mode lässt sich die zeitliche Änderung der Konzentrationen für mehrere Massen aufzeichnen (s. Abb. 20). Die Verbindung mit dem PC erfolgt über ein Netzkabel.

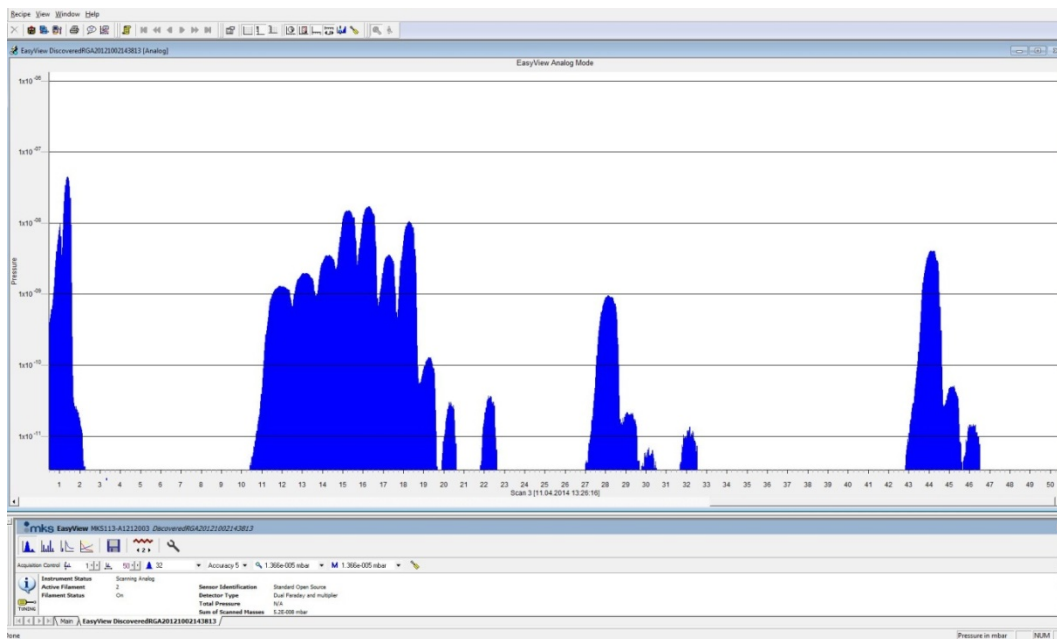


Abb. 19 Quadrupol-Massenspektrometer: Übersichtsspektrum

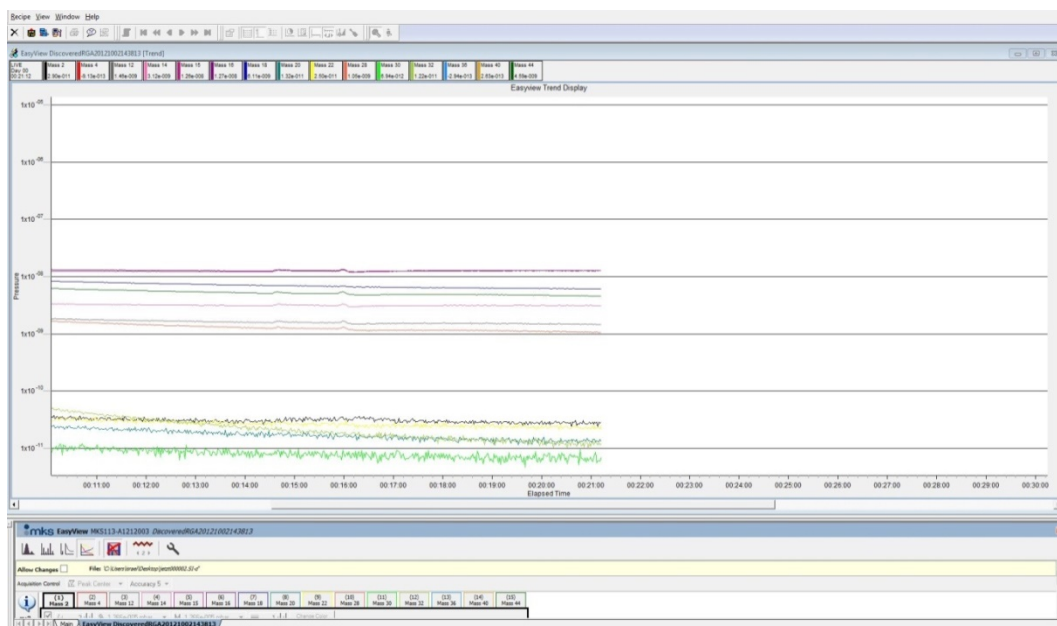


Abb. 20 Quadrupol-Massenspektrometer: Peak-Jump-Mode

5.1.4 Softwaresteuerung

Das Programm zur Steuerung der Heizung und der MFCs, sowie zum Auslesen der verwendeten Geräte wurde in LabView geschrieben und mit dem weiteren Ausbau der Anlage (Einbindung weiterer Geräte, Veränderung der Oberfläche) angepasst.

Das Programm ist tabular aufgebaut. Es stehen vier Tabulatoren zur Verfügung, die je eine der Funktionen: Heizung, MFCs und Messwerte, Pico-Datenlogger und IR Spektrometer, sowie dem Manuel darstellen.

Tab 1 – Heizungssteuerung:

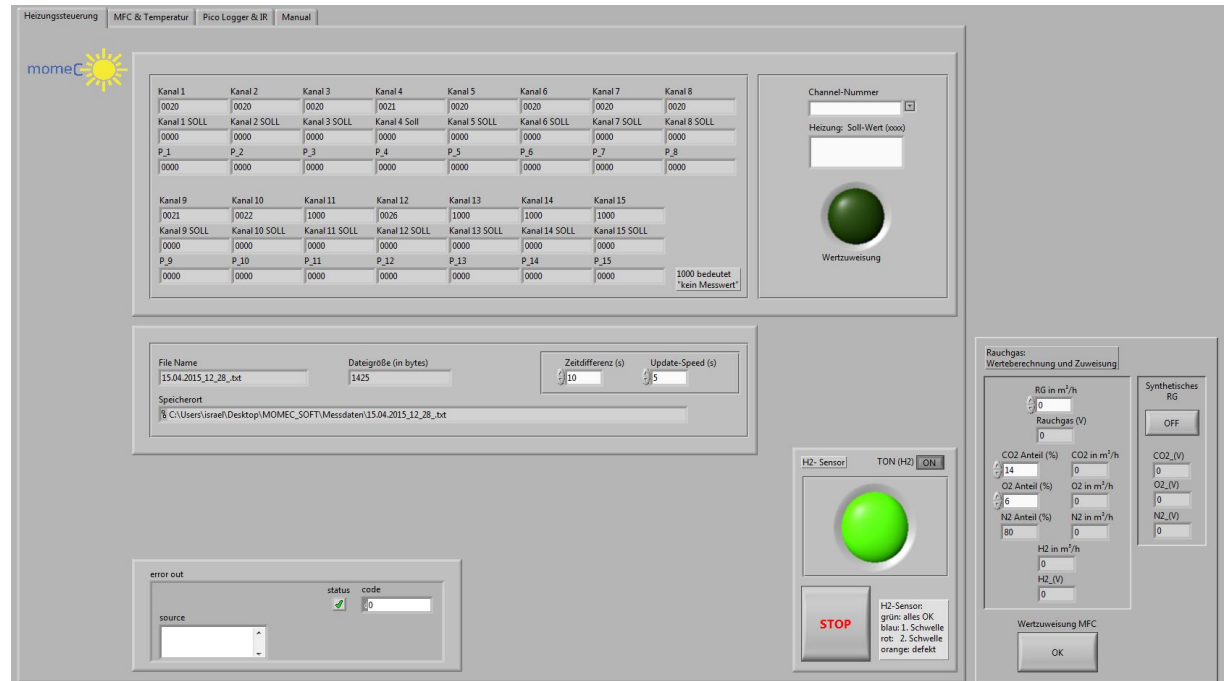


Abb. 21 LabView-Programm: Tab 1- Heizungssteuerung

In dem ersten Fenster in Abb. 21 lassen sich die Temperaturen für jedes Reaktorsegment steuern. Zunächst wird der entsprechende Kanal gewählt (Channel-Nummer) und dann der Sollwert als 4-stellige Zahl zugewiesen. Eine erfolgreiche Wertzuweisung wird durch ein grünes aufleuchten signalisiert. Hier können neben den eingestellten Sollwerten (Kanal 1-15_SOLL) zum einen die momentanen Temperaturen der Istwerte (Kanal 1-15) in °C und die momentanen Heizleistungen (P_1-15) in Prozent abgelesen werden.

Darunter findet man die aktuelle Größe der Text-Datei, in der die Messdaten gespeichert werden. Unter „Zeitdifferenz (s)“ kann die Aufzeichnungsrate der Messdaten eingestellt werden. „Update-Speed (s)“ ist der Zeitabstand in dem das Programm einmal komplett durchlaufen wird und somit jedes eingebundene Gerät wieder ausgelesen/angesteuert wird.

Beim Start des Programmes lassen sich der Speicherort und der Name der Textdatei festlegen. Der Name ist standardmäßig das aktuelle Datum und die Uhrzeit.

H₂-Sensor: Das Signal des Wasserstoffsensors lässt sich in allen Fenstern ablesen. Die Kontrolllampe gibt unterschiedliche Farben je nach Alarmschwelle aus. Wird die zweite Alarmschwelle für 10 Sekunden überschritten, wird der Durchfluss der MFCs auf Null gesetzt und zusätzlich ein Alarmton über die PC-Lautsprecher ausgegeben, der durch den On/Off-Schalter deaktiviert bzw. aktiviert werden kann. Das Abschalten der MFCs kann auch über den Stopp-Schalter erreicht werden.

Tab 2 – MFC & Temperatur:

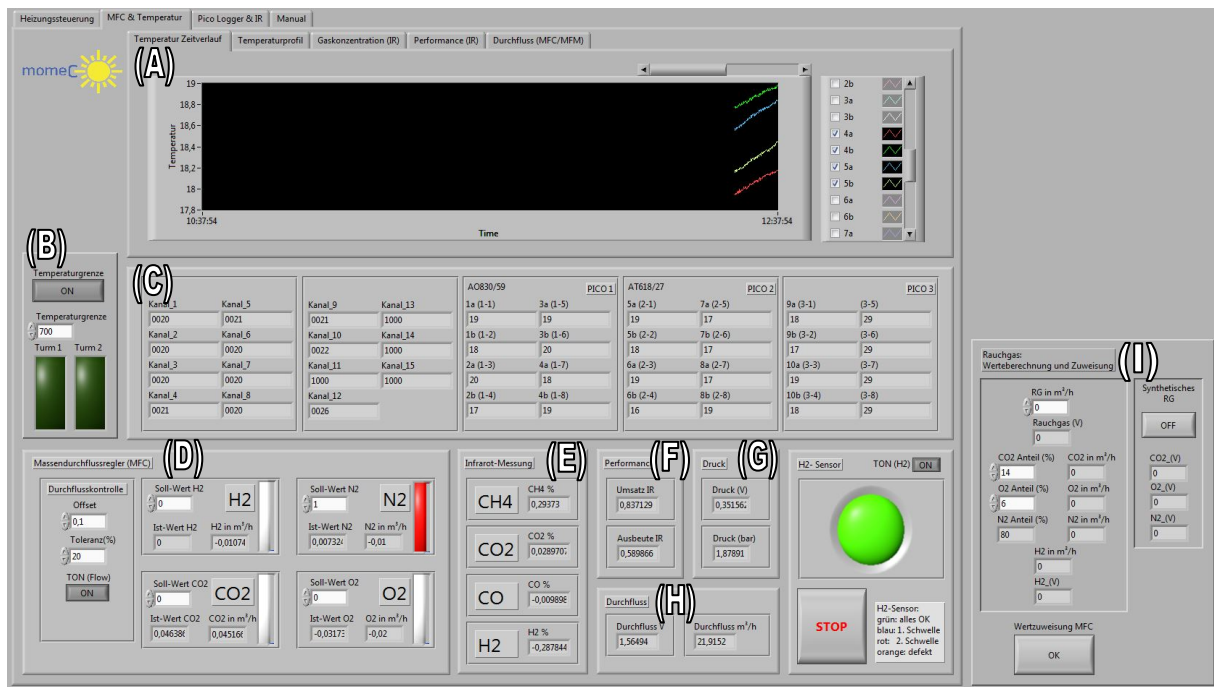


Abb. 22 LabView-Programm: Tab 2 - MFC & Temperatur

Das Fenster in Abb. 22 dient zum Überwachen der Temperaturen, der MFCs und weiteren aufgezeichneten Messwerte während der Messung, sowie der echtzeitlichen Darstellung von errechneten Größen der katalytischen Performance (s. Abb. 22). Die mit Buchstaben markierten Bereiche des Messfensters sind im Folgenden beschrieben.

(A) Im oberen Bereich des Fensters befindet sich die grafische Darstellung der wichtigsten Messwerte, wiederum unterteilt in mehrere Tabs.

Temperatur Zeitverlauf:

Diese Darstellung gibt den zeitlichen Verlauf aller gemessenen Temperaturen wieder. Verläufe der einzelnen Temperaturfühler lassen sich dabei über die Spalte rechts auswählen und dadurch separat darstellen.

Temperaturprofil

Hier wird die Temperatur entlang eines Turmes oder auch nur eines Segmentes dargestellt (s. Abb. 23). Die Messstellen sind dabei im Regelfall von oben (Gaseinlass) nach unten (Gasaustritt) durchnummeriert. Zur besseren Flexibilität wird die Anordnung der Thermoelemente aus einer Profildatei gelesen. Die Darstellung lässt sich so, auch während das Programm läuft, variieren.

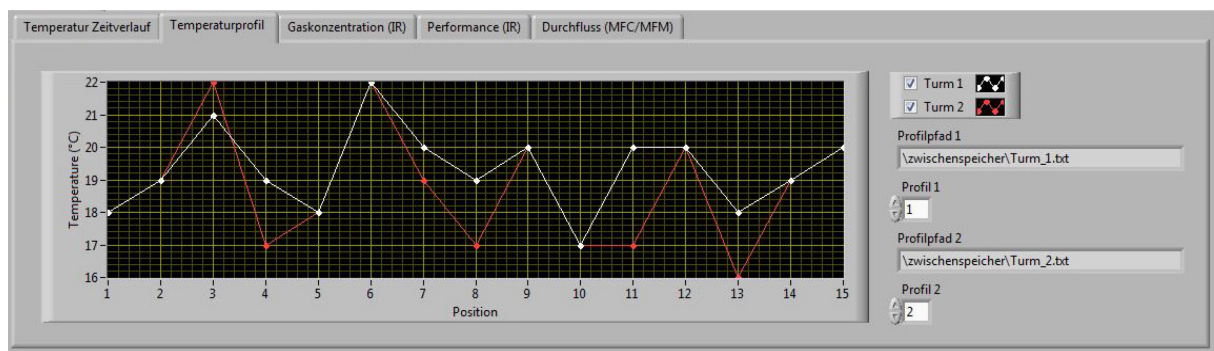


Abb. 23 LabView-Programm: Tab 2 a) Temperaturprofil

Gaskonzentration:

Der Reiter gibt die mit dem Infrarot- und Wärmeleitfähigkeits-Spektrometer gemessene Gaskonzentration über die Zeit wieder.

Performance:

In dem Tab lassen sich der Umsatz und die Ausbeute über die Zeit graphisch darstellen.

Durchfluss:

Gibt die von den MFCs und MFM gemessene Durchflussmenge zu bestimmten Zeitpunkten in Abhängigkeit der Zeit an.

(B) In diesem Teil des Fensters der Anwenderoberfläche (Mitte links) ist die Vergabe einer Temperaturgrenze für die gemessenen Temperaturen möglich. Ausgehend von der Darstellung im Reiter Temperaturprofil wird beim Überschreiten dieser Grenze ein Alarmton ausgegeben, eine Signallampe leuchtet und der Durchfluss durch die MFCs wird auf Null gesetzt. Die Funktion lässt sich durch den On/Off Schalter deaktivieren bzw. aktivieren. Falls bei der Messung mit Rauchgas Luft durch den Kompressor mit eingezogen wird, kann so z.B. eine starke Temperaturzunahme durch die H_2/O_2 Reaktion verhindert werden.

(C) In dieser Zeile lassen sich alle gemessenen Temperaturen ablesen. Die ersten beiden Spalten sind von der Heizungssteuerung. Die letzten drei Spalten beziehen sich auf die drei Thermo-Logger. Die Nummerierung lässt sich unter dem Tab Manual nachvollziehen.

(D) Dieser Bereich dient zur Steuerung der MFCs, wobei der Soll-Wert für jedes Gas als Spannung von 0-5V eingestellt wird. Zudem wird noch der Ist-Wert geliefert, was dem momentanen Durchfluss durch die MFCs entspricht. Für die Anschaulichkeit wird der Ist-Wert noch als Durchflusswert in m^3/h ausgegeben, wobei sich dieser Wert über 10 Messwerte mittelt. Der Durchfluss durch die MFCs wird durch den linken Teil überwacht. Fällt der Ist-Wert 20% unter den Soll-Wert (Toleranz), ertönt ein Alarm-Ton und es leuchtet eine rote Lampe auf. Da die analoge Ausgabe durch die MFCs bzw. das USB-4716 schwankt, kann noch ein Offset in Volt eingestellt werden, um Fehlalarme bei kleinen Spannungen zu verhindern. Neben den Warnlampen befindet sich eine kleine Anzeige, die den prozentualen Anteil der Durchflussmenge vom Maximalwert des jeweiligen MFC grafisch darstellt. Die Alarmfunktion dient zur Überwachungen des Rauchgaskompressors hinsichtlich möglicher Störungen oder auch sich leerenden Gasflaschen.

(E) Hier werden die Messwerte der Infrarot- und Wärmeleitfähigkeitsmessung für CH₄, CO₂, CO und H₂ angezeigt.

(F) Unter Performance findet man den aus den gemessenen Konzentrationen von CO₂, CH₄ und CO berechneten Umsatz und die Ausbeute (siehe dazu Kapitel das nächste Kapitel: Darstellung der Messwerte).

(G) Der vom Manometer des Rückdruckreglers ausgegebene Druck wird sowohl als Spannungssignal als auch als Druck in bar ausgegeben.

(H) Der vom MFM gemessene Durchfluss wird hier als Spannung ausgegeben, wobei der sich aus der Spannung ergebene Durchfluss vom verwendeten MFM abhängt.

(I) Der Kasten Rauchgas: Wertzuweisung und Berechnung ermöglicht die Soll-Werte für die MFCs schnell und automatisch einzustellen. Abhängig vom Anteil von CO₂ und O₂ im Rauchgas wird für die gewählte Durchflussmenge die entsprechende Menge an H₂ für eine stöchiometrische Reaktion berechnet. Klickt man auf Wertzuweisung, so werden die Werte an die MFCs übermittelt.

Bei Messungen mit synthetischem Rauchgas können durch die Aktivierung des On/Off Schalters die entsprechenden Sollwerte für CO₂, O₂, N₂ und H₂ berechnet und an die MFCs übergeben werden.

Tab 3 - Pico Logger & IR

Das Fenster „Pico Logger & IR“ (s. Abb. 24) zeigt im linken Kasten „IR Sensor Info“ die Mittelwerte der Konzentrationen und die zugehörigen Spannungen der Gase CH₄, CO₂, CO und H₂. Dieses dient bei Bedarf zur Kalibrierung der analogen Messwerterfassung. Das Spektrometer kann dazu 0, 4, 16 und 20mA am Analogausgang ausgeben. Es kann damit sichergestellt werden, dass die Messwertausgabe mit der Displayausgabe des Spektrometers übereinstimmt.

Der rechte Kasten dient der Unterscheidung der drei Thermo-Logger, die nacheinander vom Programm abgerufen werden.

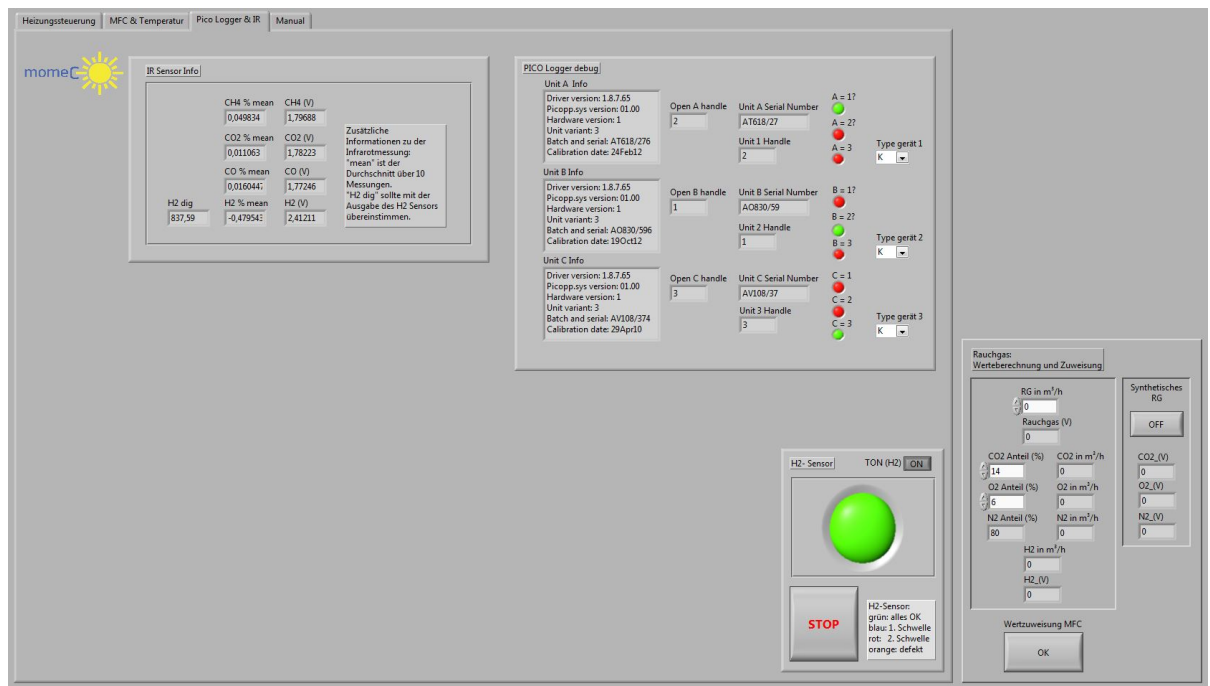


Abb. 24 LabView-Programm: Tab3 – Pico Logger & IR

Tab 4 – Manual:

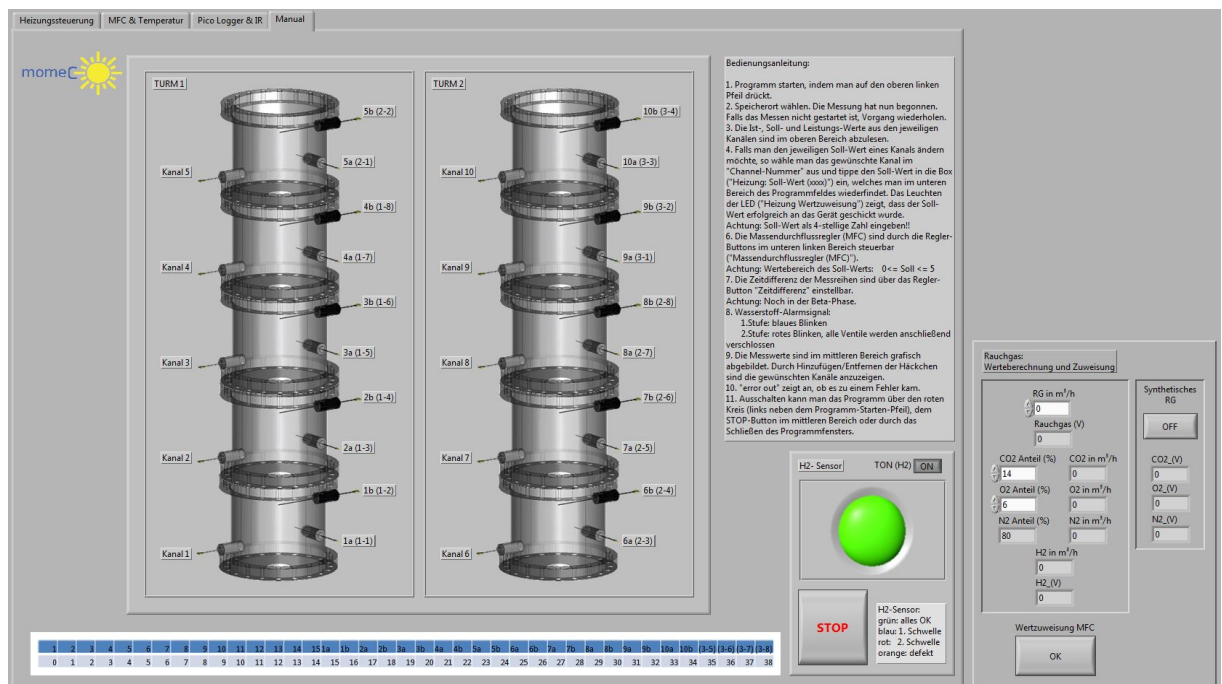


Abb. 25 LabView-Programm: Tab4 - Manual

In dem Fenster auf Abb. 25 befindet sich eine kurze Bedienungsanleitung und eine Skizze zur Platzierung der einzelnen Kanäle an den Segmenten. Die untere Tabelle dient der Erstellung eines Profils für die graphische Darstellung des Temperaturprofils in Tab 2.

5.1.5 Darstellung der Messwerte

a) Erfasste Messgrößen

Die schematische Darstellung des Messaufbaus ist im vorherigen Kapitel in Abb. 11 dargestellt. Die erfassten Messgrößen sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

erfasste Messgröße	Was?		Womit?	Wie?
Gasflüsse (Durchfluss)	H ₂ CO ₂ N ₂ O ₂	0-20m ³ /h 0-5m ³ /h 0-50m ³ /h 0-3m ³ /h	Mass Flow Controller (MFC)	Softwaregesteuert
Temperaturen	Gasvorheizung Reaktortemperatur (bis 10 Segmente) pro Segment: T1, T2, T3		Thermoelemente	Softwaregesteuert T1, T2 ungesteuert T3 steuerbar
Druck	Vordruck Staudruck		Manometer/Druckminderer Drucksensor	manuell regelbar nicht online erfasst manuell regelbar online erfasst
Analytik	Intensitäten (m/e) 2; 4; 12; 14; 15; 16; 18; 20; 30; 32; 40; 44 Konzentrationen CH ₄ , CO ₂ , CO, H ₂ Wasser (Kühlfalle)		Quadruplomassenspektrometer IR-Spektrometer (IR-Absorption + Wärmeleitfähigkeit) Messbecher	online erfasst online erfasst manuell

Tabelle 6 Erfasste Messgrößen

Das LabView Programm der Analgensteuerung bzw. das Steuerungsprogramm des QMS erstellen jeweils eine txt-Datei, die den zeitlichen Verlauf der Gasflüsse (Durchfluss), die Temperaturen, den Staudruck sowie die Daten des IR-Spektrometers und zum Anderen die partiellen Drücke in Abhängigkeit der Masse wiedergeben.

b) Kriterien der Auswertung der Messdaten

Die Auswertung der Messdaten erfolgt nach folgenden Kriterien:

Temperaturen:

- Verlauf als Funktion der Zeit
- Verlauf als Funktion des Durchflusses
- Verlauf als Funktion des Staudrucks

Analytik:

- CO_2 -Umsatz als Funktion der Zeit, des Flusses und des Staudrucks
- CH_4 -Ausbeute als Funktion der Zeit, des Flusses und des Staudrucks
- CO_2 -Menge als Funktion der Zeit, des Flusses und des Staudrucks

c) Darstellung der Temperaturen

Die Darstellungen der Reaktortemperaturen ist in einer ersten Variante der Darstellungsform in Abb. 26 gezeigt, oben der Verlauf der Reaktortemperaturen in Abhängigkeit der Katalysatormenge am Beispiel einer 1-Segment-Messreihe und unten die Differenzen zwischen den Messpunkten oben/Mitte und Mitte/unten.

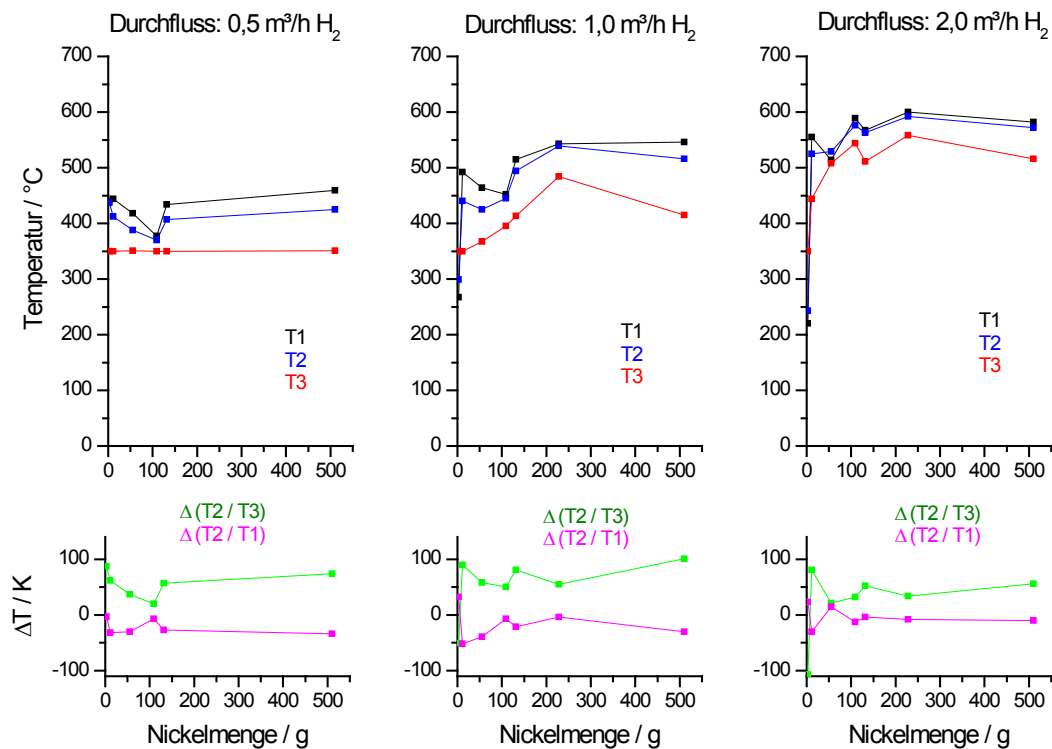


Abb. 26 Verlauf der Temperaturen T1, T2 und T3 als Funktion der Katalysatormenge für verschiedene Durchflüsse (oben) und die Temperaturdifferenzen (unten)

Der gesamte Reaktor hat in seiner maximalen Ausbaustufe 10 Segmente, das heißt 30 Temperaturmesspunkte. Diese lassen sich in der oben gezeigten Form (Abb. 26) in Abhängigkeit der Prozessparameter (Gasfluss/Staudruck) nicht mehr übersichtlich darstellen, woraufhin die Darstellungsform grundlegend überarbeitet wurde. Zwei Varianten haben sich hierbei als sinnvoll erwiesen, zum Einen das Temperaturprofil über den gesamten Reaktor (s. Abb. 27 links) und aus diesem heraus durch Datenreduktion die Temperaturverläufe innerhalb der Segmente (s. Abb. 27 rechts).

Beim Temperaturprofil über den gesamten Reaktor werden die Messpunkte T_1 bis T_x vom Gaseinlass zum Gasauslass aufgetragen, wobei jeder 3. Messpunkt gesteuert ist. Aus diesen Daten heraus erfolgt in der 2. Variante die segmentweise Darstellung der mittleren Segmenttemperatur und ihrer Differenz zur jeweiligen Maximaltemperatur innerhalb des Segmentes in Abhängigkeit des Gasstromes.

$$\bar{T} = \frac{T_1 + T_2 + T_3}{3} \quad (3)$$

$$\Delta T = T_{\max} - \bar{T} \quad (4)$$

Vorteil dieser Darstellung ist es, dass sich die einzelnen Abhängigkeiten der Temperaturverläufe hinsichtlich der Einzelsegmente besser quantifizieren lassen.

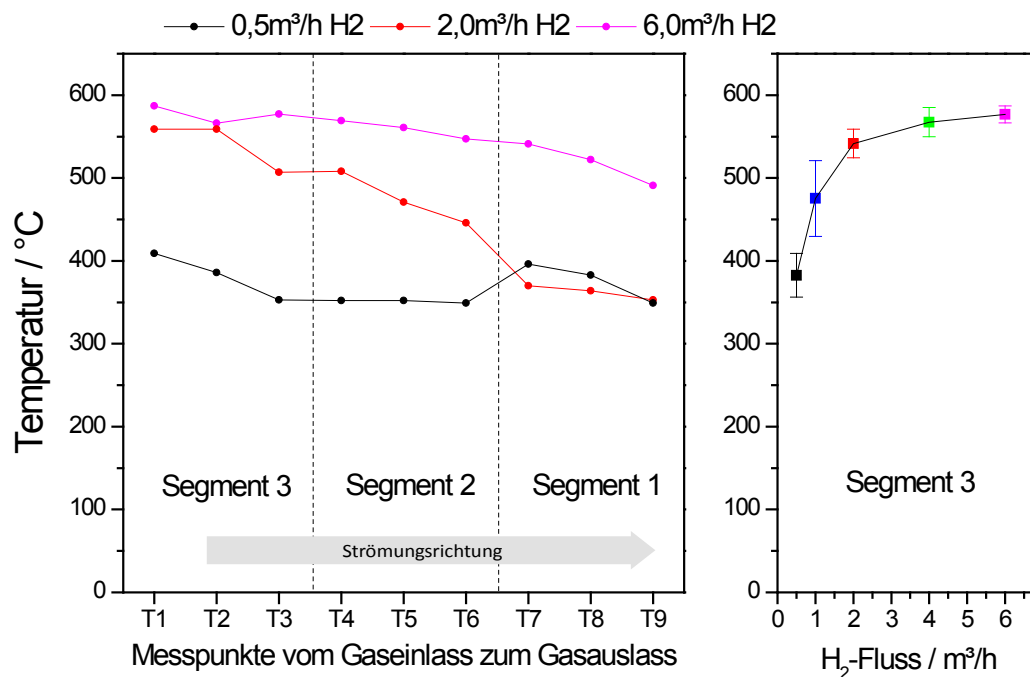
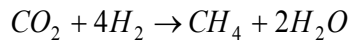


Abb. 27 Temperaturverlauf über den Reaktor für verschiedene Durchflüsse (links), daraus dargestellt die mittlere Segmenttemperatur mit den Differenzen am Beispiel des 1. Segmentes (rechts)

d) Analytik: Berechnungen

Die Berechnung der analytischen Größen erfolgt nach der Sabatier-Reaktion wie folgt:

Sabatier-Reaktion



$$\text{CO}_2\text{-Umsatz} \quad X_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{in}} - \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{out}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{in}}} \quad (5)$$

$$\text{CH}_4\text{-Ausbeute} \quad Y_{\text{CH}_4} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_4,\text{out}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{in}}} \quad (6)$$

$$\text{Selektivität} \quad S_{\text{CH}_4} = \frac{Y_{\text{CH}_4}}{X_{\text{CO}_2}} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_4,\text{out}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{in}} - \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{out}}} \quad (7)$$

Dabei ist \dot{n} die Stoffmenge, welche pro Zeiteinheit in den Reaktor einströmt („in“) bzw. aus diesem herausfließt („out“). Der obige Ausdruck für die Selektivität gilt allgemein. Falls die Selektivität 1 beträgt, d.h. der Umsatz gleich der Ausbeute ist, ergibt sich für die Berechnung des Umsatzes:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_4,\text{out}}}{\dot{n}_{\text{CH}_4,\text{out}} + \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{out}}} \quad (8)$$

oder in den Konzentrationen c :

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{c_{\text{CH}_4}}{c_{\text{CH}_4} + c_{\text{CO}_2}} \quad (9)$$

Für das Massenspektrometer errechnen sich die Flussmengen und die entsprechende Produktgaszusammensetzung aus dem Intensitätssignal der jeweiligen Massenzahl. Der gemessene Partialdruck entspricht also der Stoffmenge des jeweiligen Gases in der Vakuumkammer vor dem QMS.

Die Flussmengen \dot{n} sind mit Korrekturfaktoren belegt, hier für CO_2 dargestellt. Der Faktor "7" ist die Korrektur aus dem Pumpenverhalten der Vakuumkammer, "1,28" ergibt sich aus der

Fragmentierung bei der CO_2 -Ionisation. Daraus folgt, dass entsprechend der atomaren Massenzusammensetzung von CO_2 bei Masse 44 der Hauptpeak liegt, außerdem liegen weitere CO_2 Signale bei Masse 28 (CO^+), 16 (O^+) und 12 (C^+). Der Wert "31" spiegelt den Ionisationsquerschnitt wieder [55].

$$\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{out}} = I(e/m = 44) = \frac{7 \cdot \text{mass}44 \cdot 1,28}{31} \quad (10)$$

Aus den Umsatzdaten werden im Weiteren die CH_4 -Ausbeute und die massenbezogene Menge des umgesetzten CO_2 bestimmt.

$$\text{Menge CO}_2 \quad m_{\text{CO}_2} = V_{\text{CO}_2, \text{in}} \cdot X_{\text{CO}_2} \cdot \rho_{\text{CO}_2} \quad (11)$$

Als weitere Kenngröße für den Durchfluss der Gase wird die Raumgeschwindigkeit (bei Gasen: GHSV: gas hourly space velocity) herangezogen. Sie beschreibt wie oft das Volumen in dem Reaktor pro Zeiteinheit von dem Gasstrom durchflossen wird und ist damit unabhängig von den Volumina der Anlage. Sie definiert sich durch die folgende Gleichung:

$$\text{GHSV} = \frac{\text{Eduktgasstrom in Nm}^3/\text{h}}{\text{verwendetes Reaktorvolumen in Nm}^3} \quad (12)$$

Die Verweilzeit in Stunden definiert sich durch die folgende Gleichung:

$$t = \frac{1}{\text{GHSV}} \quad (13)$$

5.2 Aufbau des MoMeC und Integration im Kohlekraftwerk

5.2.1 Aufbau der mobilen Anlage

Die mobile Methanisierungsanlage wurde in einem 40-Fuss-ISO-Container installiert, dazu wurde im Vorfeld die Anlage im Modell geplant (Abb. 28). Von Beginn an wurde auch Raum für eine Rückverstromungsanlage eingeplant, die in der derzeitigen Phase noch nicht als mobile Einheit umgesetzt wurde. Der Container wurde in 2 separate Räume unterteilt, einem Reaktorraum für die Methanisierung und einen Kontrollraum für die Steuerung und Überwachung der Anlage.

Zur Aufstellung des Containers wurde eine Fläche von 16x10m vor dem Institutsgebäude geebnet und mit Rasengittersteinen befestigt.

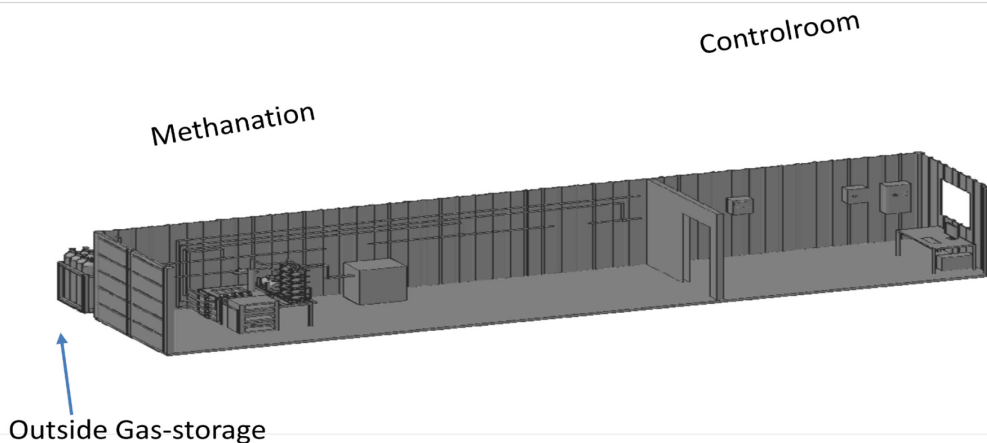


Abb. 28 3d Modell der mobilen Methanisierungsanlage in einem 40 Fuss ISO Container

Der Hauptelektroanschluss zum Container wurde über einen externen Elektro-Poller realisiert. Installiert wurde ein 63A/400V-Anschluss, der mit dem öffentlichen Elektronetz verbunden ist. Der Elektroanschluss vom Poller zum Container erfolgt über ein 5-Adriges 16 mm² Lizenstromkabel bis in einen abschließbaren Anschlusskasten an der Außenseite des Containers und einen Verteilerkasten im Kontrollraum (Abb. 29). Innerhalb des Containers ist die Elektroinstallation, insbesondere die Beleuchtung und Heizung, ex-geschützt ausgeführt. Ein entsprechendes Explosionsschutzdokument nach § 6 BetrSichV wurde erstellt und ist im Anhang A.1 einzusehen.



Abb. 29 links: Elektropoller, mitte: Verteilerkasten im Kontrollraum, rechts: Methanisierungsreaktor im Container

Der Kontrollraum dient zur rechnergestützten Überwachung der Methanisierungsanlage. Im Reaktorraum sind der Methanisierungsreaktor mit dem notwendigen peripheren Equipment, wie z.B. Umlaufkühler, Massenspektrometer, Vakuumpumpe, Heizung usw. angeschlossen. Die

Geräte, sowie die elektrische Installation und das Rohrleitungssystem, sind an Aluminiumprofilen an der Außenwand des Containers fixiert, um zum einen den sicheren Transport zu gewährleisten und zum anderen eine möglichst flexible und variable Geräteinstallation vornehmen zu können.

Ein gasdichtes Rohrleitungssystem versorgt den Reaktor mit H_2 -, N_2 -, CO_2 - und O_2 -Gasen aus Druckgasflaschen bzw. Gasflaschenbündeln bis 200bar, welche außerhalb des Containers installiert sind. Es sind 4 H_2 -Flaschenbündel (1/2-Zoll-Rohranschluss), 4 N_2 -Flaschenbündel (1/2-Zoll-Rohranschluss), 2 CO_2 -Flaschenbündel (3/8-Zoll-Rohranschluss) und 1 O_2 -Flaschenbündel (6mm-Rohranschluss) anschließbar. Kontrolliert wird der Gasvorrat mittels 3 manuellen Umschaltern und 4 Gasdruckminderern, jeweils einen für jedes Einzelgas.

Die Sicherheit im Reaktorraum gewährleistet die Aktivlüftung mit einem Ventilator direkt über dem Reaktor. Die Passivlüftung erfolgt über mehrere 5cm-Öffnungen unten und oben an den Seitenwänden des Containers und 4 Dachfenster, die eine wärmebedingte Luftzirkulation gewährleisten. Diese Fenster sind zum Schutz im Explosionsfall als Berstfenster ausgeführt. Zusätzlich ist ein Gaswarnsystem mit 4 Gassensoren für H_2 , CO_2 , CO und CH_4 installiert, welches den Reaktorraum vom Kontrollraum aus überwacht. Ein weiterer H_2 -Sensor ermöglicht die Leckprüfung des Reaktors, welche durch regelmäßige Umbaumaßnahmen zwingend erforderlich ist. Darüber hinaus ist der Container mit einem Notausschalter, Feuerlöschern und entsprechenden Warnhinweis-Beschilderungen versehen.

Die schematische Darstellung in Abb. 30 zeigt den finalen Aufbau der mobilen Methanisierungsanlage und ihre Anschlüsse.

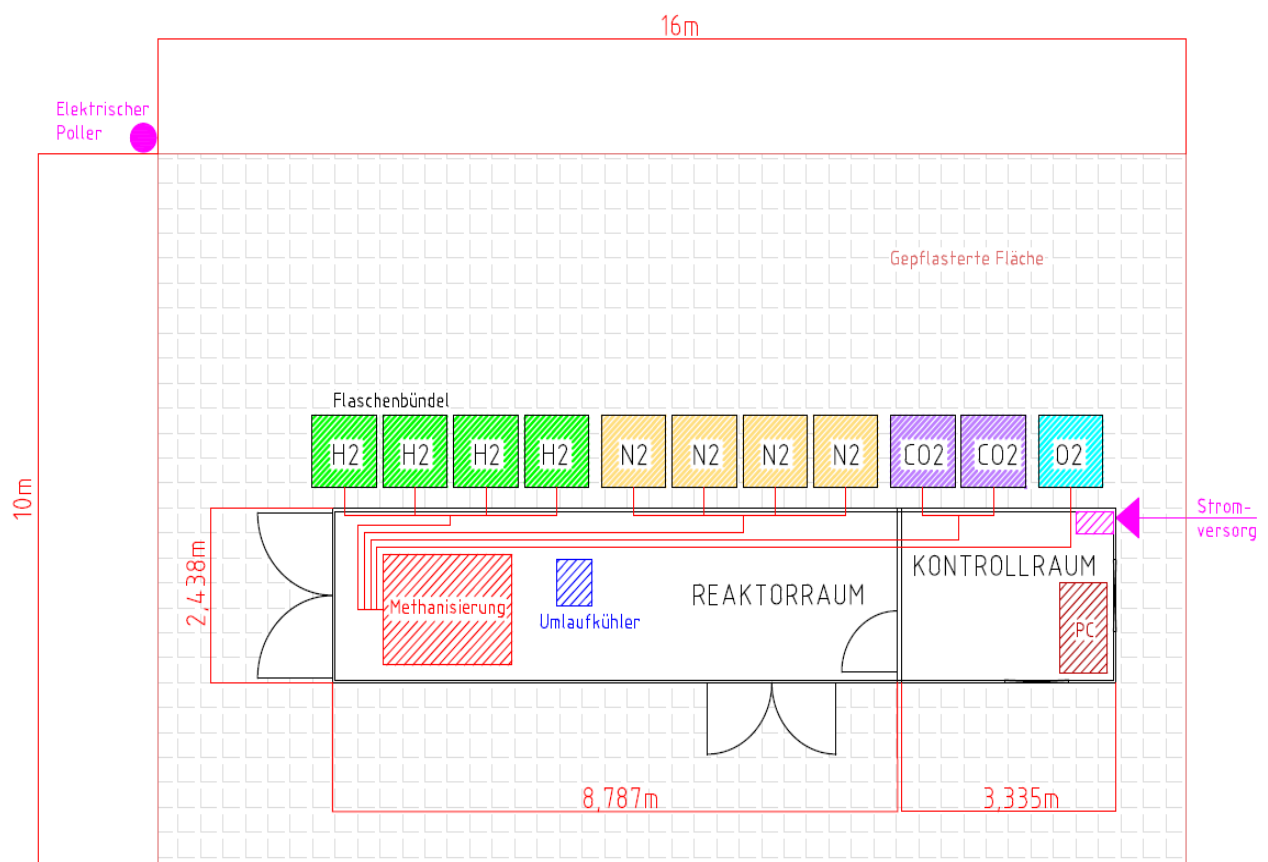


Abb. 30 schematische Darstellung der mobilen Methanisierungsanlage

5.2.2 Integration im Kraftwerk

In Abstimmung mit dem Projektpartner Vattenfall wurde das Braunkohlekraftwerk Schwarze Pumpe gewählt, da hier der Restschwefelgehalt im Reingas (Rauchgas nach Rauchgasentschwefelung (REA)) mit einem gesetzlich erlaubten Limit von $200 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ gerade auch dem Limit für die Stabilität der eingesetzten Katalysatoren auf Nickelbasis entspricht [53]. Hier sollte in einer ersten Testphase die Technikumsanlage unter realen Rauchgasbedingungen zum Einsatz kommen. Zudem ließ sich die mobile Methanisierungsanlage gut in die örtlichen Gegebenheiten des Kraftwerkes integrieren. Es fanden insgesamt zwei Messphasen im Kraftwerk Schwarze Pumpe statt, eine im Juli 2014 und die zweite im Februar 2015.

Das Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema in Abb. 31 zeigt die im Kraftwerk integrierte, mobile Methanisierungsanlage.

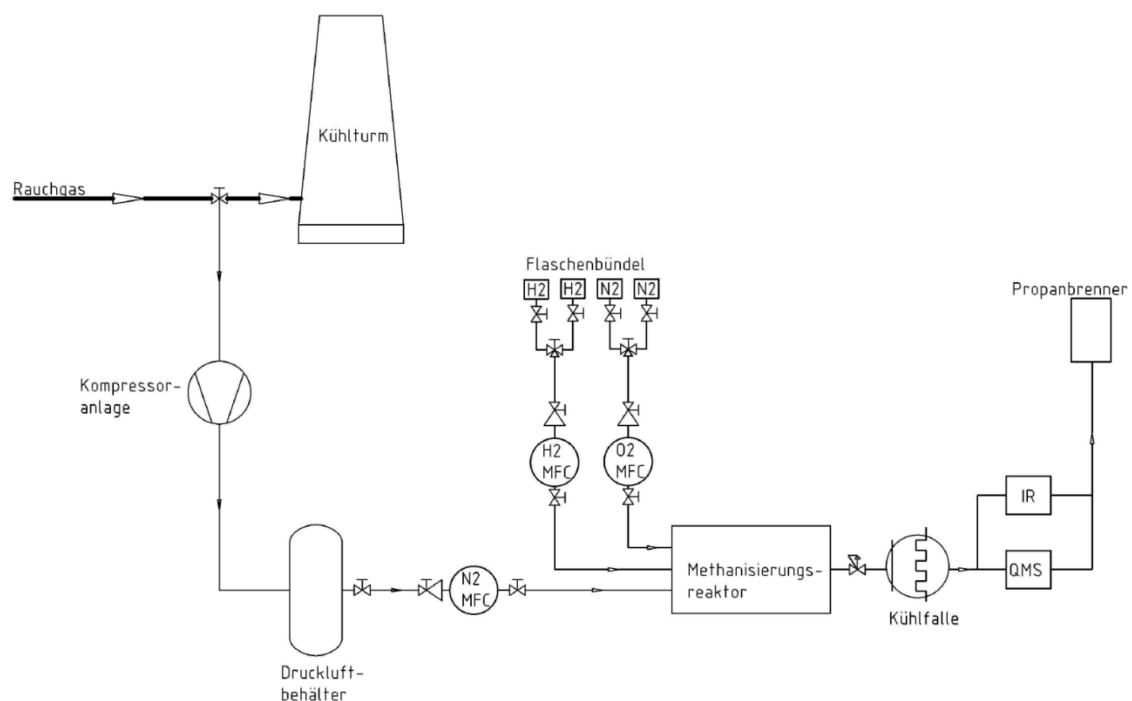


Abb. 31 R&I - Fließschema des Gasversorgungssystems am Braunkohlekraftwerk Standort Schwarze Pumpe

Der Anschluss des Messcontainers erfolgte am Reingaskanal des Kühlturmes A nach der REA und vor dem Kühlturmeintritt. Dazu wurde der Container mittels eines Krans neben den Kühlturm positioniert. Der Anschluss zum Reingaskanal befand sich in einer Höhe von +15m bzgl. des Straßenniveaus. Abb. 32 zeigt ein Foto vom Krantransport des Containers an seinen Aufstellungsort im Kraftwerk wie vorher mit der Kraftwerksleitung entsprechend Abb. 33 abgestimmt worden ist.



Abb. 32 Transport der mobilen Anlage

Das Rauchgas strömt mit einer Temperatur von 68°C bei leichtem Unterdruck durch den Reingaskanal. Zur Absaugung des Rauchgases wurde mit einem von Vattenfall zur Verfügung gestellten Flansch eine entsprechende Entnahmelanze (s. Abb. 34) konzipiert und gebaut. Die Lanze besteht aus einem Flansch, in den ein Teflonadapter mit einer Rohrdurchführung eingeschraubt ist. In die Rohrdurchführung ist ein 2 m langes carbonfaserverstärktes Kunststoffrohr eingeklebt. Die Länge des Rohres wurde so gewählt, dass die Entnahme des Rauchgases im Inneren des Kanals erfolgt, da es im Randbereich des Kanals zu Entmischungen kommt.

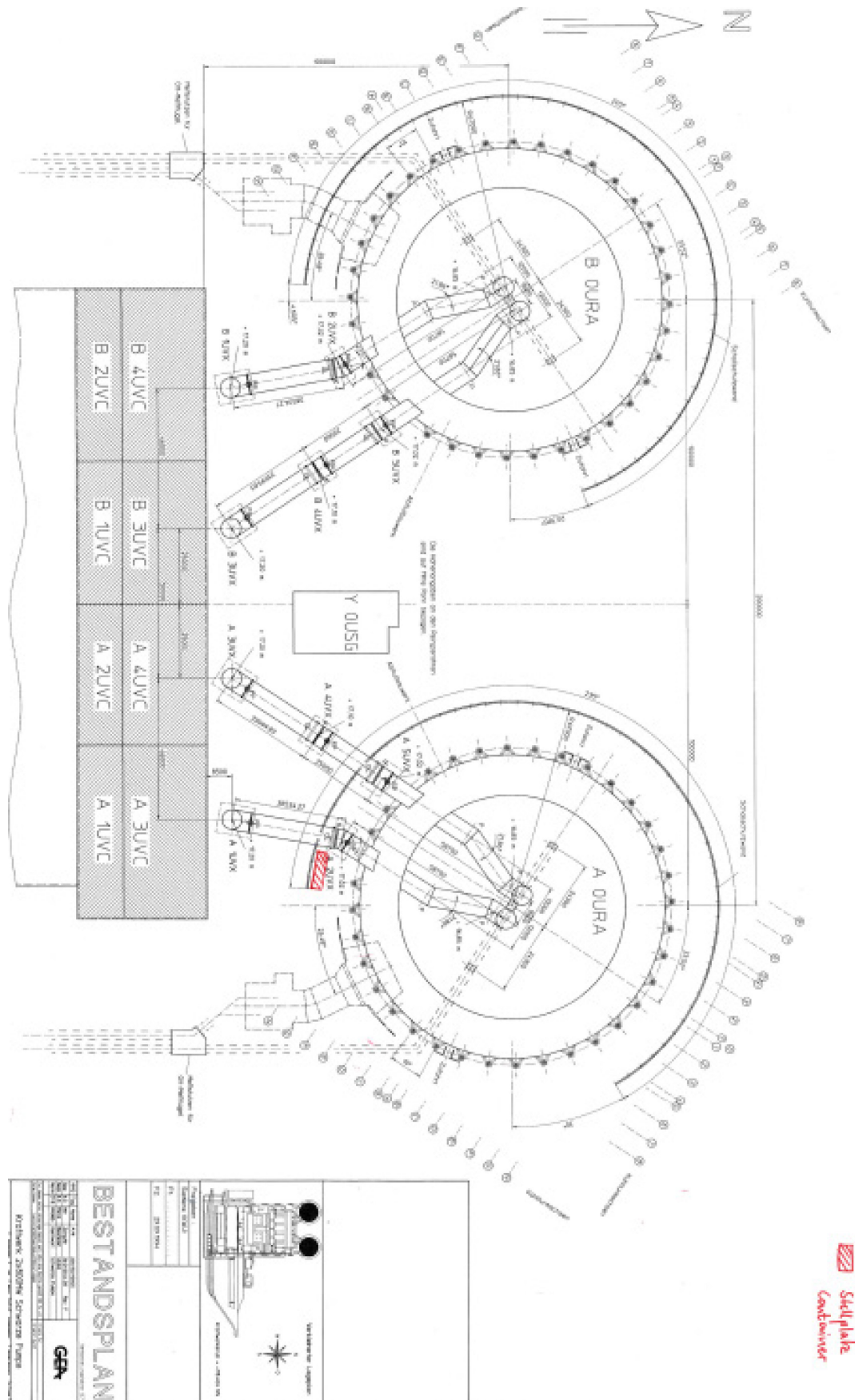


Abb. 33 Aufstellungsstandort des Containers am Kühlturm A nach Absprache mit der Kraftwerksleitung

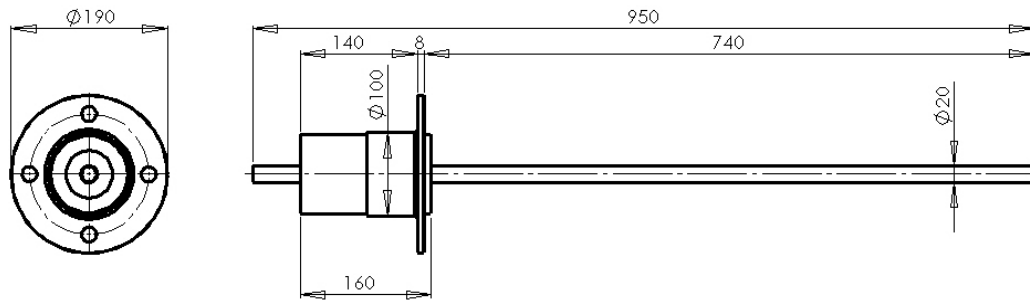


Abb. 34 Rauchgasentnahmelanze

Das Rauchgas wurde mittels eines Kompressors aus dem Kanal abgesaugt und nach einer Kühlstrecke über ein Abscheidungssystem, bestehend aus zwei Zyklonfiltern und einem Partikelabscheider, im Kompressor verdichtet. Das Abscheidesystem diente der Abtrennung des Wassers aus dem mit 100%-Feuchte gesättigtem Rauchgas. Anschließend wurde das Rauchgas über einen Kältetrockner in einen Druckluftspeicherbehälter geleitet und auf einen Druck von 8 - 10 bar verdichtet, um eine stabile Rauchgasversorgung zu gewährleisten. Der schematische Aufbau der Rauchgasbereitstellung ist in Abb. 35 dargestellt.

Die Kompressoranlage wurde in beiden Messkampagnen von der Firma Förster Drucklufttechnik GmbH konzipiert und installiert. In den Messphasen kamen zwei unterschiedliche Kompressortypen zum Einsatz. In der ersten Messphase wurde ein ölfreier Scrollkompressor und in der zweiten Messphase ein ölgeschmierter Schraubenkompressor verwendet. Bei Nutzung des Schraubenkompressors wurde dem Kältetrockner zusätzlich ein Aktivkohlefilter nachgeschaltet, um eventuelle Ölreste aus dem Rauchgas zu entfernen. Der Rauchgasanschluss an den Methanisierungsreaktor erfolgte über den N₂-Massenflusscontroller.

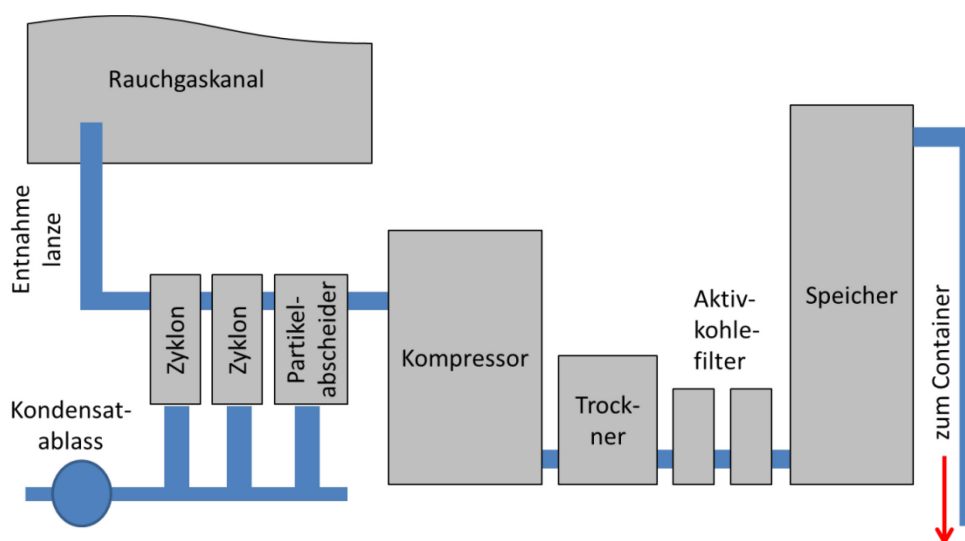


Abb. 35 Schematische Darstellung der Kompressoranlage



Abb. 36 links Kompressoranlage (Kompressor, Kältetrockner und Druckluftbehälter), rechts Zyklonfilter und Partikelabscheider

Signifikante technische Probleme in der Rauchgasbereitstellung sind durch die Korrosion von Kompressorkomponenten entstanden, welche auf den Schwefeldioxidanteil im Rauchgas bzw. die unzureichende Abführung des Kondensats aus dem Rauchgas zurückzuführen sind. Der Schwefeloxidanteil fällt mit dem Kondensat unter Abkühlung des Rauchgases aus und bildet schweflige Säure, die nicht vollständig mit dem Kondensat aus dem System entfernt werden konnte. Weiterhin lieferten beide Kompressortypen keine stabile Versorgung von 30 Nm³/h Rauchgas, wie sie zur Validierung der maximalen Umsatzrate des CO₂ Anteils nötig gewesen wäre. Über die Laufzeit von mehreren Stunden/Tagen war ein Abfall der gelieferten Rauchgasmenge zu verzeichnen. Inwieweit das auf die Verschmutzung von Filtern im Kompressor bzw. auf die fortschreitende Korrosion zurückzuführen ist, konnte in diesem Projekt nicht mehr untersucht werden.

Eine verbesserte und auch teurere Umsetzung könnte über einen zweistufigen Scrollkompressor in Verbindung mit einem größeren Zwischenspeicher realisiert werden, wodurch höhere und druckstabilere Durchflüsse umgesetzt werden könnten.

Methanrückverbrennung

Da das durch die Methanisierung erzeugte Methan derzeit noch nicht genutzt wird, ist es nach den Umweltauflagen des Kraftwerkes erforderlich, das erzeugte Methangas wieder zu verbrennen. Hierzu wurde eine Brennereinhausung konstruiert und aufgebaut, in welcher das Produktgas des Reaktors in einer Propangasflamme wieder zu CO₂ und H₂O verbrannt wird (s. Abb. 37).



Abb. 37 Methanrückverbrennung

Sicherheitsauflagen zum Betrieb der mobilen Anlage im Kraftwerk

In Vorbereitung zum Betrieb der mobilen Anlage im Kraftwerk „Schwarze Pumpe“ wurde ein umfangreicher Bericht zur Gefährdungsbeurteilung erstellt. Dieser beinhaltet die Einstufung des Gefahrenpotenzials aller sicherheitsrelevanten Geräte, Baugruppen und Anlagenteile der Methanisierungsanlage sowie der peripheren Anlagen wie z. B. der Elektroinstallation, der Gasversorgung aus Flaschenbündeln und der Anlage zur Methanrückverbrennung. Zur Erstellung dieses Berichtes war unter anderem ein Drucktest der Reaktorsegmente notwendig, mit dem die Fa. Förster Drucklufttechnik GmbH beauftragt wurde.

Weiterhin erfolgte die Überprüfung der Brandschutzsicherheit seitens der Betriebsfeuerwehr von Vattenfall. Eine Sicherheitsunterweisung im Kraftwerk war für alle Projektmitarbeiter obligatorisch.

Eine Anzeige der Messkampagnen nach § 15 Abs. 1 BImSchG gegenüber dem Landesamt für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz erfolgte durch den Projektpartner Vattenfall.

6 Aufbau der Rückverstromung im Wankelmotor-BHKW

Um das Gesamtkonzept der direkten Methanisierung des Kohlendioxids im Rauchgas evaluieren zu können ist zusätzlich zur katalytischen Aufbereitung des Abgases ein funktionierendes Rückverstromungskonzept notwendig. Die Herausforderung bei dieser Aufgabe liegt in dem relativ geringen Energiegehalt des unaufbereiteten Produktgases des direkten Methanisierungsprozesses. Der Energiegehalt liegt hier in einem ähnlichen Bereich wie bei Schwachgasen, d.h. zwischen 5 und 7,5 MJ/Nm³.

Für größere Anlagensysteme können für die Nutzung von Schwachgasen u.a. Gasturbinen zum Einsatz kommen [56]. Eine weitere Alternative ist die rein thermische Verwertung des energiearmen Produktgases. Dieses Konzept wird in Kapitel 10 "Aussichten" im Zusammenhang mit einer Kraftwerksflexibilisierung noch näher diskutiert.

Im Folgenden wurde dann eine Rückverstromung mittels eines Wankelverbrennungsmotors gewählt. Dieser ist in einem dezentralen Kraft-Wärme-Kopplungssystem integriert und versorgt unterstützend einen kleinen Industriebetrieb in der Heizperiode mit Wärme und speist den produzierten Strom in ein separates Stromnetz mit variablen Stromabnehmer.

Funktionsprinzip des Wankelmotors

Der Wankelmotor ist ein Viertakt-Rotationskolbenmotor bei dem im Gegensatz zum Hubkolbenmotor die Verbrennungsenergie eines chemischen Energiespeichers, wie z.B. Benzin oder Propan, direkt in eine mechanische Drehbewegung gewandelt wird.

Es existieren prinzipiell zwei unterschiedliche kinematische Ausführungen der Rotationskolbenmotoren. Zum einen den Kreiskolbenmotor (KKM), siehe Abb. 38 und den Drehkolbenmotor (DKM). Bei dem Kreiskolbenmotor bewegt sich der Rotationkolben, auch Läufer genannt, zusammen mit der Exzenterwelle über das Läuferlager in einer Drehbewegung um den Gehäusemittelpunkt. Das Gehäuse ist in Bezug zur Umgebung fixiert, wodurch die Rotationsenergie über die Exzenterwelle im Gehäusemittelpunkt direkt abgenommen werden kann.

Die Kreisbewegungen von Läufer und Exzenterwelle stehen in einem Verhältnis von 1:3, d.h. bei einem vollständigen Durchlaufen aller vier Motortakte: Einlass Kraftgemisch, Verdichtung, Zündung und Abgasauslass dreht sich die Exzenterwelle um 1080°. Jeder Takt verläuft über eine räumliche Drehung von 270° Exzenterwellenbewegung, wodurch besonders im Verdichtungsstakt Vorteile gegenüber einem Hubkolbenmotor festzustellen sind. Die langsamere Verdichtung bewirkt eine Verminderung der Gefahr der Selbstentzündung des Brenngasgemisches, wodurch auch Kraftstoffgemische mit niedrigen Oktanzahlen nutzbar sind.

Dies war von entscheidender Bedeutung für die Wahl eines Wankelmotorsystems, da die zu erwartenden Brenngasgemische zum Teil nur sehr geringe Energiedichten aufweisen.

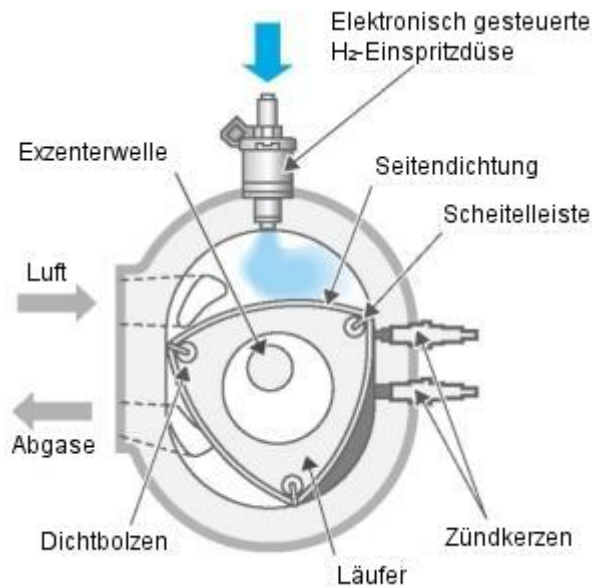


Abb. 38 Aufbau und Bezeichnungen des Wankelmotors [57]

Versuchsaufbau

In Absprache mit der Firma Wankel Supertec GmbH wurde in ihren bestehenden Teststand eines Wankelmotor-Kraft-Wärme-Kopplung-Systems ein zusätzliches Gasversorgungssystem integriert. Der Teststandcontainer steht auf dem Firmengelände und bietet im Innenraum genügend Platz um die Gasversorgung und die Steuerung aufzubauen. Für das hausinterne Blockheizkraftwerk wurde ein einscheibiger Wankelmotor der 500er Klasse verbaut, Modell KKM 501 der Firma Wankel Supertec.

Für das Gasversorgungssystem werden die nötigen Gasflaschen außerhalb des Containers in einem mobilen Flaschenkäfig deponiert. Zur Verfügung stehen die vier Gase: Wasserstoff, Methan, Stickstoff und Kohlendioxid, welche die Hauptbestandteile des Produktgases nach der Methanisierung von Rauchgas darstellen. Jedes Gas wird über einen eigenen manuellen Flaschendruckminderer außerhalb des Containers auf 10 bar herunter geregelt und über Druckschläuche in den Container geführt. Im Inneren der BHKW Anlage werden die Gase über vier Mass-Flow-Controller bei gleichem Druck in eine Mischbatterie geführt, wo das Gasgemisch über einen Hochleistungsdruckminderer von 10 bar auf ca. 250 mbar Druckdifferenz bzgl. Umgebungsdruck geregelt wird. Der gesamte Versuchsaufbau ist fotografisch in Abb. 39 zu sehen, wie er bei Wankel Supertec vor Ort aufgebaut worden war.

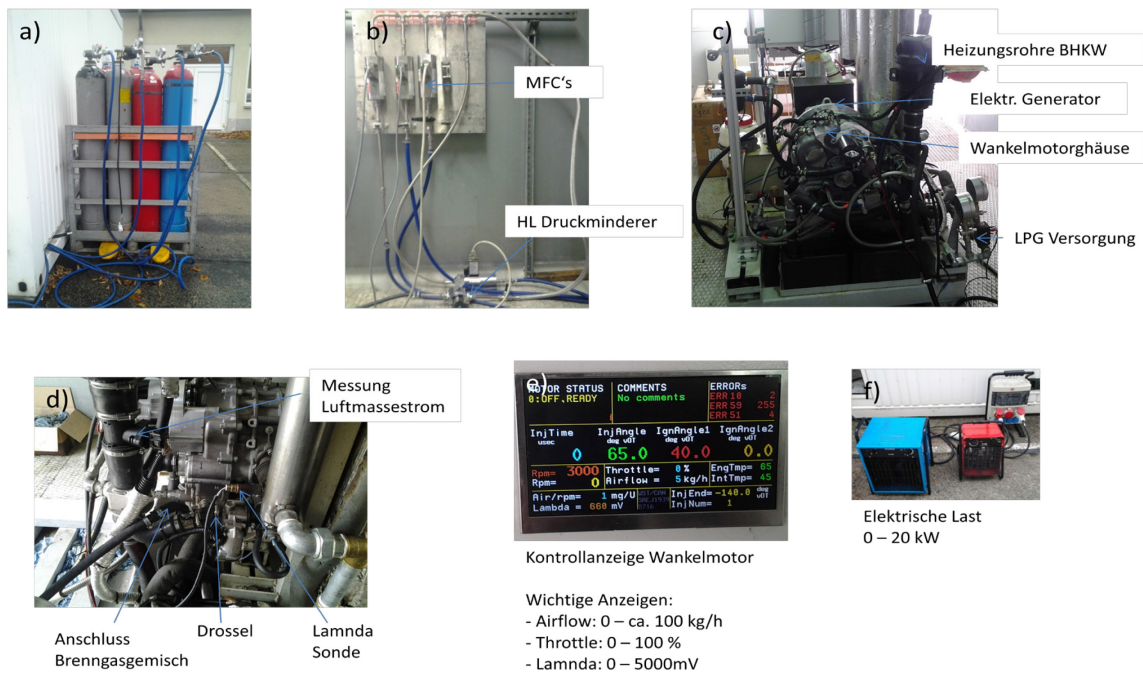


Abb. 39 Fotodokumentation des Versuchsaufbaus mit dem Wankelmotor-BHKW. a) Gasflaschenversorgung, b) Gasdosierungs- und Mischeinheit mit Hochleistungsdruckminderer, c) Aufbau des Wankelmotor-Blockheizkraftwerks, d) Gasversorgung durch Gasgemisch, e) Statusanzeige des BHKW, f) Stromabnehmer des BHKW

Der schematische Versuchsaufbau ist in Abb. 40 dargestellt. Zum einen verfügt der Wankelmotor über eine eigene Steuerungselektronik in der die Parameter wie z.B. Zündzeitpunkt, Luft - Brenngas - Verhältnis und der Fluss des eigentlichen Brenngases Propan manuell und während des Betriebes eingestellt werden kann. Dies ermöglicht ein kontinuierliches Umschalten vom Propan-Brenngas auf eine beliebige Gasmischung, welches durch das integrierte Gasversorgungssystem bereitgestellt wird.

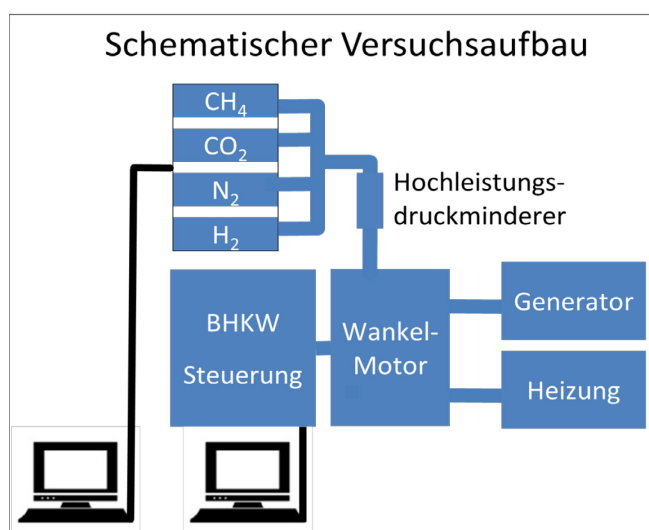


Abb. 40 Schematischer Versuchsaufbau für Rückverstromungsversuche von synthetischen Produktgasen, die u.a. entsprechend der direkten Rauchgasmethanisierung gemischt werden können und in das Wankel-BHKW System eingespeist werden können.

In Abb. 41 ist die LabView-Steuerung der zusätzlichen Gasversorgung für das synthetische Produktgas abgebildet.

Diese einfach gehaltene Steuerung dient dem Zweck eine vorher definierte Produktgaszusammensetzung einzustellen, die dann entsprechend des Betriebsverhaltens des Motors simultan zur Motorsteuerung, bei gleichbleibenden Energiedichte des Gasgemisches, im Gesamtfluss variiert werden kann. Ziel dabei war, einen stabilen Motorlauf zu generieren, der mit einer definierten elektrischen Last bei konstanter Drehzahl von 3000 min^{-1} vollständig über das Gasgemisch betrieben wird. Die Produktgaszusammensetzung wird in den Eingabefeldern im Bereich 2 eingestellt. Hier wird der Volumenfluss angegeben, der dann nach der Wertzuweisung entsprechend der Größe des Mass-Flow-Controllers in ein Spannungssignal umgerechnet wird und im Bereich 3 ausgegeben wird. Im Bereich 3 kann der gesamte Prozess gestoppt und das Programm beendet werden, oder auch die MFC's wieder auf Null gesetzt werden.

Im Bereich 1 befindet sich die eigentliche dynamische Funktion für die Anpassung an die Prozessbedingungen in dem Eingabefeld "Multiplikator". Hier wird im Verhältnis zu den vorher eingegebenen Volumendurchflüssen der Gesamtfluss linear geregelt. Somit kann bei einem kontinuierlichen Absenken des Propanflusses der Fluss des Gasgemisches ständig an einen stabilen Verbrennungsprozess im Motor angepasst werden.

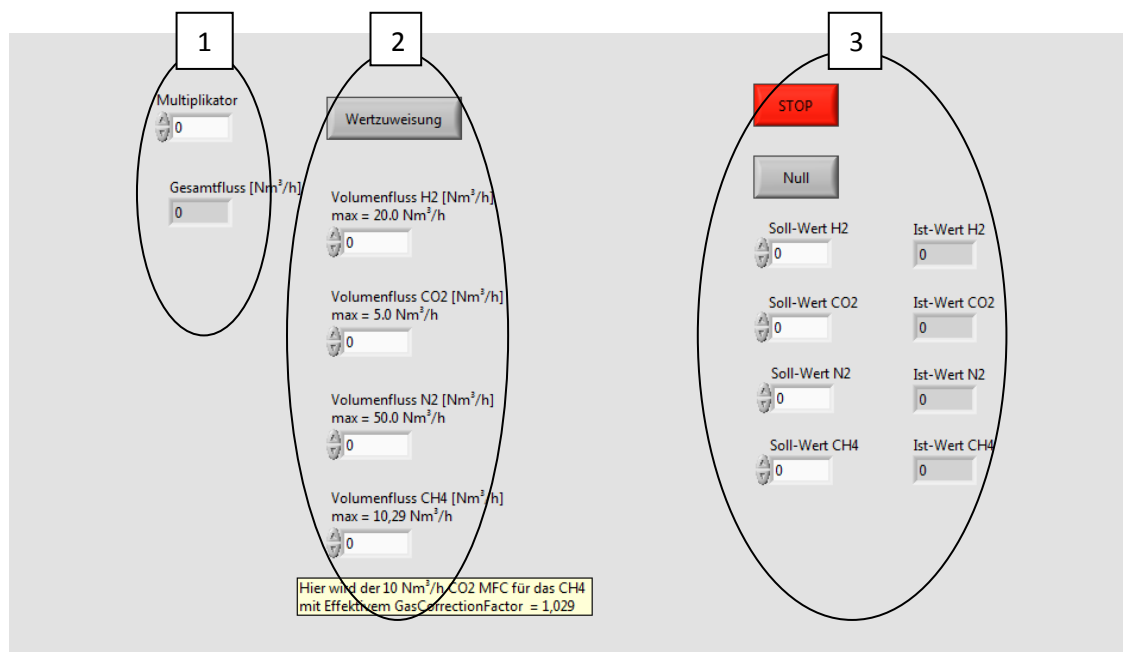


Abb. 41 LabView-Steuerung für die Gasversorgung der Rückverstromungsversuche mit einem Wankelmotor-BHKW

Leistungsvermögen

Es wurde ein KKM501 Wankelmotor als BHKW eingesetzt. Im modularen System des Wankelmotors können variabel zwischen einer und vier Scheiben eingebaut werden. Dabei kann ein Leistungsbereich von 20 bis 300 kW bei 3000 bis 8000 min^{-1} abgedeckt werden. Der für die BHKW-Anwendung interessante Frequenzbereich liegt jedoch bei konstanten 3000 min^{-1} , die maßgeblichen 50Hz Netzfrequenz sind in dieser Ausführung für eine Einspeisung ins öffentliche

Stromnetz gewährleistet. Die daraus resultierende Leistungsdichte in Bezug auf das Baugewicht liegt je nach Anzahl verbauter Scheiben zwischen 2,8 und 1,4 kg/kW.

7 Experimente und Auswertung

7.1 Voruntersuchungen im Labor ^{[53], [54], [58]}

Zu Beginn wurde der Katalysator Nickel auf Silica/Alumina für die Sabatier-Reaktion in der Laboranlage getestet. Vergleichsweise wurden auch andere Katalysatoren im Labor untersucht, wie z.B. Ruthenium, Zirkonium, Cerium, Eisen/Eisenoxid oder deren Oxide und Oxid-Mischungen auf verschiedenen Trägermaterialien. Als Trägermaterialien wurden hauptsächlich SiO_2 (Sand) bzw. Aluminiumoxid verwendet. Nickel auf Silica/Alumina wird sowohl in der Laboranlage als auch in der Technikumsanlage mit Sand gemischt.

Schon bei den ersten Laborversuchen lag die Selektivität des Katalysators bezüglich der Sabatierreaktion bei über 95%, im Vergleich dazu liegen die Selektivitäten bei den in Abb. 6 gezeigten Katalysatoren zwischen 96 und 100%; die Umsätze lagen bei 80-90% (s. Abb. 42A). In Langzeitmessungen hat sich diese Performance weiter bestätigt und auch die Stabilität des Katalysators konnte über eine Dauer von 40 Tagen nachgewiesen werden (s. Abb. 42B).

Der Katalysator wurde in der Laboranlage auch in einem Langzeitversuch unter „realen Bedingungen“ getestet. Dabei wurde nach einem Zeitraum von ca. 70 Stunden die CO_2 -Quelle vom technischen CO_2 auf CO_2 aus einem Oxyfuel-Prozess abgeschiedenen Abgas umgeschaltet (s. Abb. 42C). Das Oxyfuel- CO_2 wurde in einer Gasflasche aus der Versuchslagerstätte für CO_2 aus Ketzin bereitgestellt.

Wegen seiner sehr guten Performance bei den Laborversuchen wurde Nickel auf Silica/Alumina als Katalysator für die Technikumsanlage ausgewählt. Nicht zuletzt weil er einen der preiswertesten Katalysatoren darstellt. Ein Nachteil ist, dass Nickel auf Silica/Alumina im Globally Harmonised System (GHS) als giftig und umweltschädlich klassifiziert ist. Da der Katalysator in Pulverform vorliegt, erfordert der Umgang hiermit z.B. bei beim händischen Befüllen des Reaktors einen erhöhten Sicherheitsaufwand (Abzug, Atemmaske, Schutzanzug).

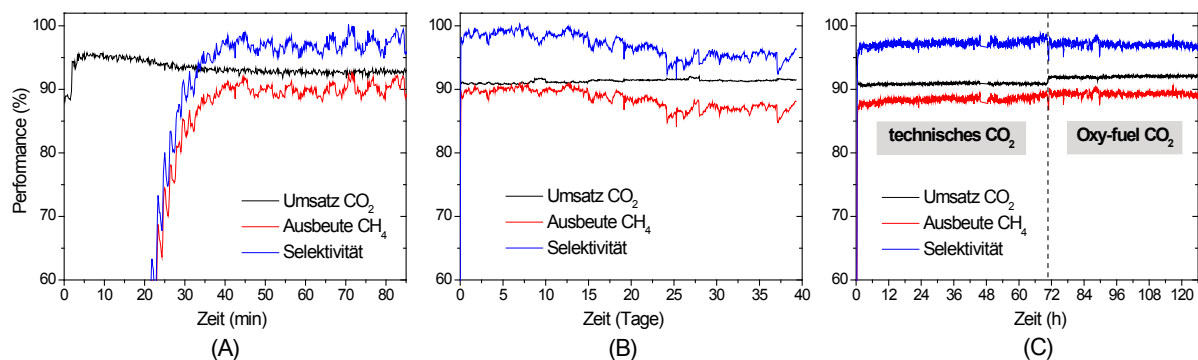


Abb. 42(A) Laborversuche des Katalysators „Nickel auf Silica/Alumina“

(B) erste Messungen Langzeit-messung über 40 Tage

(C) Langzeitmessung mit technischem bzw. Oxy-Fuel- CO_2

Erste Versuche unter Rauchgasbedingungen wurden ebenfalls im Vorfeld im Labor simuliert, um die praxisrelevanten Parameterfelder zu definieren und die Katalysatoren den Bedingungen entsprechend auszusuchen und anzupassen. Dazu zählen die Temperaturverhältnisse, Stoffmengenkonzentrationen und die Gasverunreinigungen, insbesondere die Untersuchung des Einflusses von Stickstoff- und Schwefelbestandteilen auf die katalytische Aktivität, sowie auch die Untersuchung des Einflusses von Sauerstoff, welcher im Rauchgas mit einem Anteil von etwa 5 Vol-% vorhanden ist. Eine Optimierung der Katalysatoren bezieht sich vorwiegend auf die Variation der Katalysatormenge bzw. des Mischungsverhältnisses zum Substrat.

Die Simulationsmessungen basieren auf üblichen Rauchgaszusammensetzungen konventioneller Kohlekraftwerke. Als Katalysator wurde hier der kommerziell erhältliche Nickelmonoxid-Trägerkatalysator auf Silica für die Methanisierungsreaktion eingesetzt. Ein Gasgemisch von 5 Teilen N_2 und einem Teil CO_2 (synthetisches Rauchgas) und 4 Teilen H_2 (für die Methanisierung) wurde zunächst untersucht. Dabei zeigten sich konstante Umsätze zwischen 80 und 90%, gleiche Ausbeuten an CH_4 und damit eine Selektivität von 100%.

In einem weiteren Schritt wurde der Sauerstoffanteil im Rauchgas systematisch variiert (s. Abb. 43). Die Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ wirkt konkurrierend der Sabatierreaktion im Wasserstoffverbrauch entgegen. Der Umsatz und die Ausbeute sinken entsprechend, bei einer konstanten Selektivität von 100%. Die Berechnung dieses Anteils ist in Abb. 43 B als durchgezogene Linie dargestellt und entspricht den Messungen. Es ist zu sehen, dass der CO_2 Umsatz linear mit stetig steigendem Sauerstoffanteil abnimmt.

Im Laborversuch wurde trotz Sauerstoffzufuhr keine signifikante Erhöhung der Reaktortemperatur festgestellt.

Da jedoch die Reaktionsenthalpie der Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion ($\Delta H^0 = -571,6 \text{ kJ/mol } O_2$) dreimal höher ist als die der Sabatier-Reaktion ($\Delta H^0 = -165 \text{ kJ/mol } CO_2$), muss der Temperaturentwicklung im Technikumsmaßstab entsprechende Aufmerksamkeit geschenkt werden.

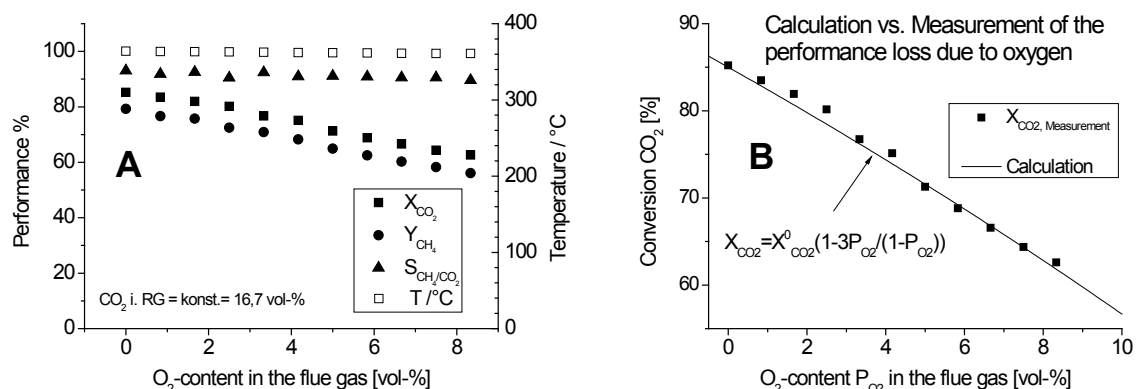


Abb. 43 A: Katalytische Performance als Funktion des Sauerstoffgehaltes im synthetischen Rauchgas für einen Eduktgasstrom von 100 ml/min, bestehend aus 50Vol-% N_2 , 40Vol-% H_2 und 10Vol-% CO_2 und unterschiedlicher Beimischung von O_2 . Jeder Punkt reflektiert die statische Performance nach der Sauerstoffzugabe.

B: CO_2 -Umsatz X als Funktion des Sauerstoffgehaltes im Rauchgas, Vergleich zur Berechnung mit einem Umsatz von 100% Sauerstoff, gemäß $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

Des Weiteren wurde der Einfluss von SO_2 - und NO_2 -Kontaminationen auf die katalytische Performance untersucht (siehe Abb. 44). Bei Zusätzen von NO_2 (100 ppm) zeigte sich keine Änderung der katalytischen Performance. Ebenso führte ein relativ geringer SO_2 -Gehalt (3 ppm und 12.5 ppm) ohne Stickstoffzugabe beim Ni-Katalysator innerhalb des Messzeitraumes zu keiner Beeinträchtigung der Performance. Hingegen fiel bei einem Gehalt von 86 ppm SO_2 im Rauchgas die Ausbeute um etwa 2% pro Stunde. Diese Messung war von entscheidender Bedeutung für die Auswahl eines geeigneten Kraftwerkes hinsichtlich der Kraftwerksphase unserer Technikumsanlage.

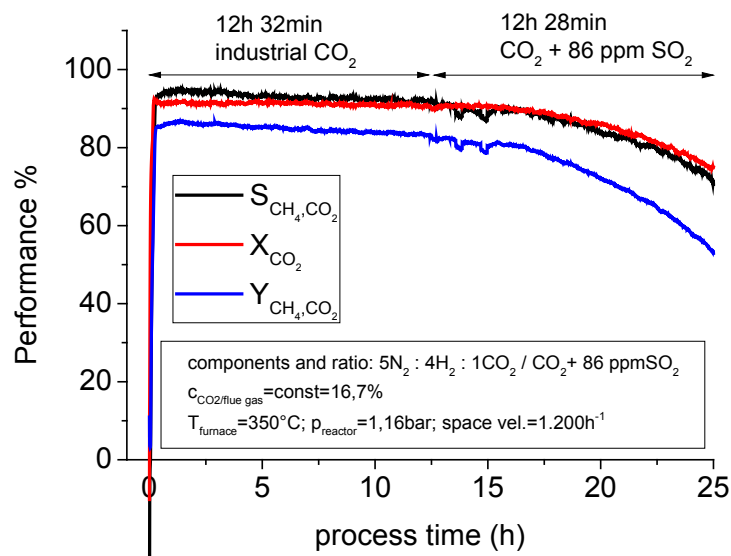


Abb. 44 Messung der Ausbeute von CH_4 in einem trockenen, simulierten Rauchgas mit einem CO_2 -Gehalt von 16,7 Vol-% und einer SO_2 -Kontamination von 86 ppm ($246 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$); $\text{N}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2$ im Verhältnis 5:1:4; eingestellte Reaktortemperatur: 350°C ; $p = 1,16 \text{ bar}$; GHSV: 1200 h^{-1} .

Als alternativ einzusetzende Katalysatoren kamen aufgrund des Druckverlustes im Festbettreaktor zum einen METH134 und Reformax450 in Frage. Durch ihre geringere Dichtepackung im Festbett, die trotzdem keine Einbußen der Oberflächenaktivität aufweisen, war der Druckabfall über die Länge des Reaktors in der Technikumsanlage im Rahmen der technischen Machbarkeit. Im Labor wurde schon im Vorfeld die katalytische Aktivität des Meth134 überprüft (siehe Abb. 45). Dabei wurde die Aktivität des Katalysators in Abhängigkeit der Durchflussmenge untersucht. Ein CO_2 Umsatz zwischen 95% und 90% konnte erreicht werden.

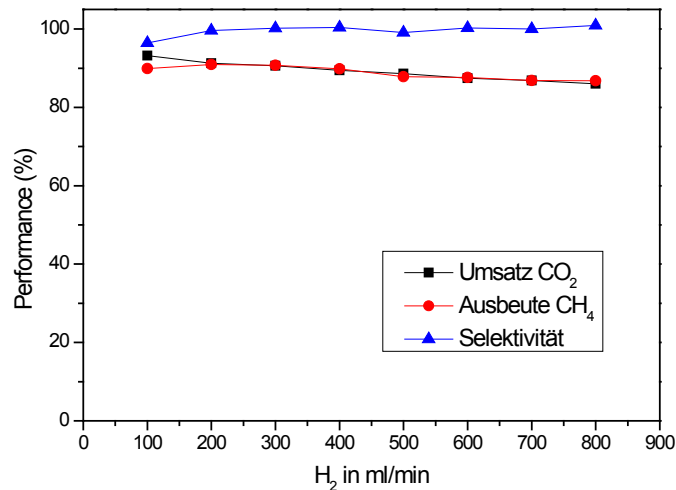


Abb. 45 Laborversuch des Katalysators METH134 – Die Eingangsmenge von H₂ und CO₂, im Verhältnis von 4:1, wurde schrittweise erhöht.

7.2 Methanisierung mit dem MoMeC

Es wurden im Vorfeld der ersten Messphase am Kohlekraftwerk Experimente mit reinem CO₂ und „synthetischem Rauchgas“, welches aus Laborgasen gemischt wird, durchgeführt.

Der Aufbau des modularen Methanisierungsreaktors bestehend aus 10 Segmenten mit einem Gesamtvolumen von 30 dm³ wurde durchgeführt. Pro Reaktorsegment ist damit ein Durchsatz von bis zu 2 m³/h Wasserstoff und 0,5 m³/h Kohlenstoffdioxid möglich, wodurch in der maximalen Ausbaustufe (10 Segmente) bei Berücksichtigung einer CO₂-Dichte von 1,977 kg/m³ ein Gesamtdurchsatz von 237 kg CO₂ pro Tag erreicht wird.

Damit entspricht der Durchsatz bei synthetischem Rauchgas in der vollen Ausbaustufe mit 2x5 Segmenten einem Eduktgasstrom von insgesamt 50 Nm³/h in folgender Zusammensetzung:

- 30 Nm³/h synthetisches Rauchgas (15% CO₂; 6% O₂; 79% N₂)
- 20 Nm³/h Wasserstoff

Bei reinem CO₂ beträgt der Eduktgasstrom in voller Ausbaustufe 25 Nm³/h mit der Zusammensetzung:

- 5 Nm³/h CO₂
- 20 Nm³/h Wasserstoff

Dies entspricht einer Raumgeschwindigkeit von 830 h⁻¹ für den Durchfluss bei reinem CO₂ und ca. 1670 h⁻¹ für Experimente mit Rauchgas bzw. synthetischen Rauchgas. Damit waren, was die

Methanisierung betrifft, die apparativen Voraussetzungen für den späteren Einsatz am Kraftwerk geschaffen.

7.2.1 Methanisierung mit reinem CO₂

Zunächst wurden Experimente mit reinem CO₂ durchgeführt. Die zu untersuchenden Parameter waren wie folgt:

- Anteil nickelbasierter Katalysator im Festbett (s. Abb. 46)
- Druck im Reaktor (s. Abb. 47)
- Anzahl der einzelnen Segmente, bzw. Reaktorgeometrie (s. Abb. 48)
- Durchflussrate (Raumgeschwindigkeit) (s. Abb. 49)

Diese Parameter wurden nach den Abhängigkeiten Umsatz und Reaktortemperatur bewertet.

In Abb. 46 sind in Abhängigkeit der Katalysatormenge die mittlere Segmenttemperatur und der CO₂ Umsatz für drei unterschiedliche Durchflüsse dargestellt. Es wurde ein Reaktorsegment verbaut. Es ist eine kontinuierlich steigende durchschnittliche Temperatur mit Erhöhung des Gesamtdurchflusses und Erhöhung der Nickelmenge bei gleichbleibendem Reaktorvolumen, d.h. Erhöhung der Raumgeschwindigkeit, zu erkennen. Des Weiteren zeigt sich entsprechend der Abweichung von der idealen Reaktionstemperatur zwischen 350 °C - 400 °C mit zunehmender Raumgeschwindigkeit ein sinkender CO₂-Umsatz von maximal fast 100% Umsatz bei einer Raumgeschwindigkeit von 208,3 h⁻¹, welcher sich konstant für alle Nickelmengen hält. Bei der maximal zu erreichenden Raumgeschwindigkeit von 833,3 h⁻¹ fällt der Umsatz bei einer Reaktortemperatur von ca. 550 °C auf durchschnittlich ca. 83%, dabei liegen jedoch Abweichungen von bis zu 15% vor.

Tendenziell hat sich jeweils ab ca. 50 - 100 g reinem Nickelgehalt im Festbettreaktor eine Sättigung im Umsatz eingestellt. Dies führte zu der Entscheidung, alle weiterführenden Experimente mit einer Katalysatormischung mit 105 g Katalysatormenge pro Segment durchzuführen, was einem Nickelgehalt von ca. 68 g entspricht.

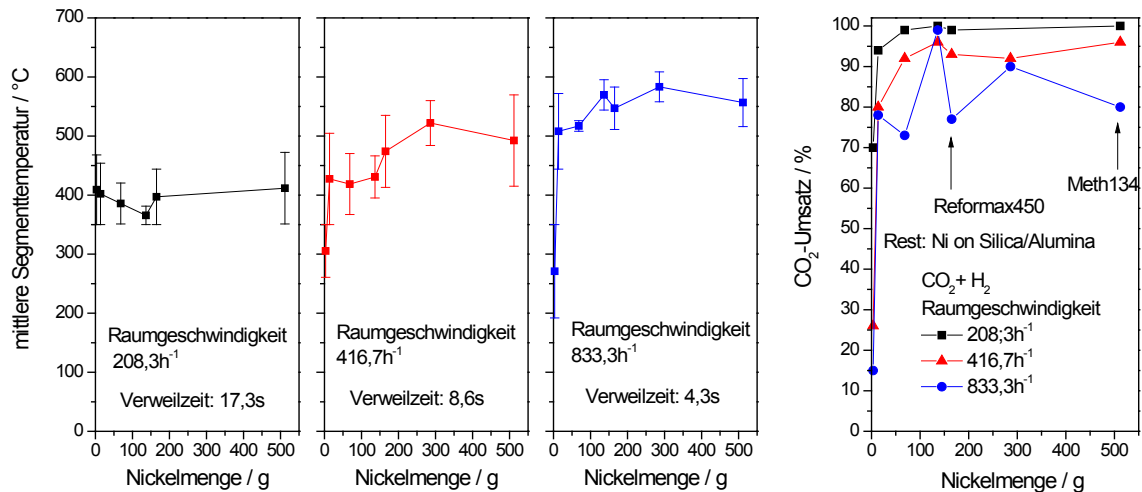


Abb. 46: Darstellung der Abhängigkeit der Temperatur (links, bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten) und des Umsatzes (rechts) von der Variation des Anteils des nickelbasierten Katalysators im Festbett. Diese Untersuchungen erfolgten mit einem Reaktorsegment. Es wurde verschiedene Katalysatortypen verwendet, siehe Bild rechts.

Im Folgenden wurde die Druckabhängigkeit der Sabatier-Reaktion mit dem Katalysator Ni auf Silica/Alumina untersucht. Dazu wurde mit einem Rückdruckregler hinter dem Reaktor und der Kühlfalle verschiedene Drücke zwischen 3 und 5 bar eingestellt. In Abb. 47 ist eine leichte Steigerung des Umsatzes von maximal 6% festzustellen, ausgehend von den Ergebnissen bei ungestauter Reaktionsatmosphäre (1bar) bis zu einem Staudruck von 5 bar.

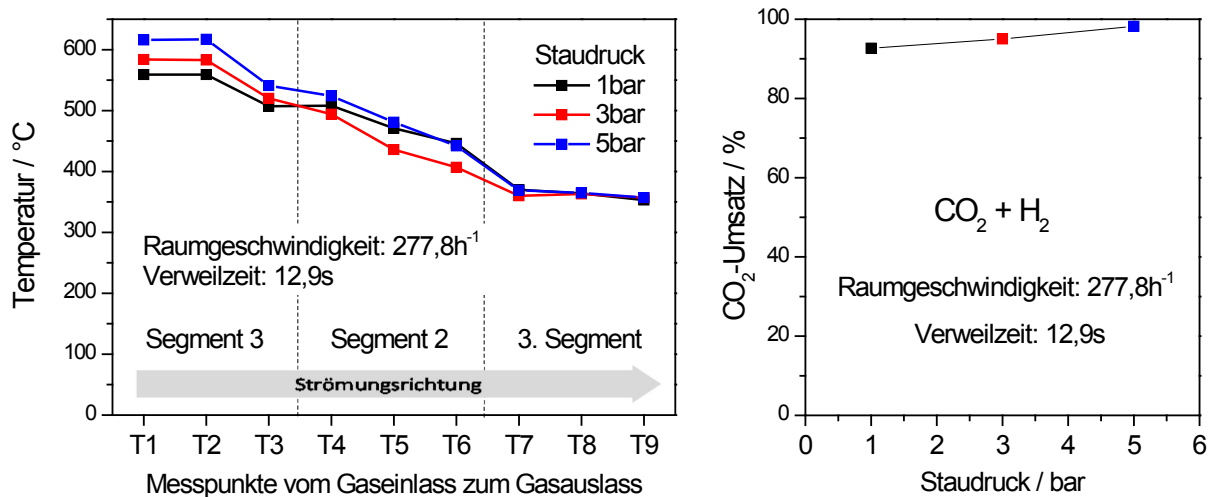


Abb. 47: Darstellung der Abhängigkeit der Temperatur (links) und des Umsatzes (rechts) vom Druck im Reaktor. Drei Reaktorsegmente. Katalysator: Ni auf Silica/Alumina, 65 wt%

Als weitere Abhängigkeit wurde die Reaktorgeometrie bei jeweils maximal zu erreichenden Durchfluss bestimmt. D.h. es liegt für alle Messungen eine konstante Raumgeschwindigkeit von 833 h^{-1} vor. In Abb. 48 ist zu erkennen, dass trotz gleichbleibender Raumgeschwindigkeit bei Verlängerung des Röhrenreaktors die Durchschnittstemperatur steigt bzw. als Folge davon der Umsatz sinkt. Dies kann auf das Verhältnis von Reaktorvolumen zur Reaktoroberfläche zurückgeführt werden. Bei nur einem Reaktorsegment ist die Reaktoroberfläche im Verhältnis zum Volumen relativ groß, d.h. hier findet eine relativ höhere Wärmeabstrahlung im Vergleich zum Reaktor mit fünf Segmenten statt, dadurch liegt hier die Durchschnittstemperatur bei nur ca. 505 °C . Ein Umsatz von 95% wird erreicht, respektive werden bei fünf Segmenten die Werte 560 °C und 78% erreicht.

Dies führt dazu, einen parallelen Aufbau der Segmente anzustreben. Dies wurde im Folgenden durch den Aufbau von zwei mal fünf Segmenttürmen im Rahmen der Möglichkeiten umgesetzt.

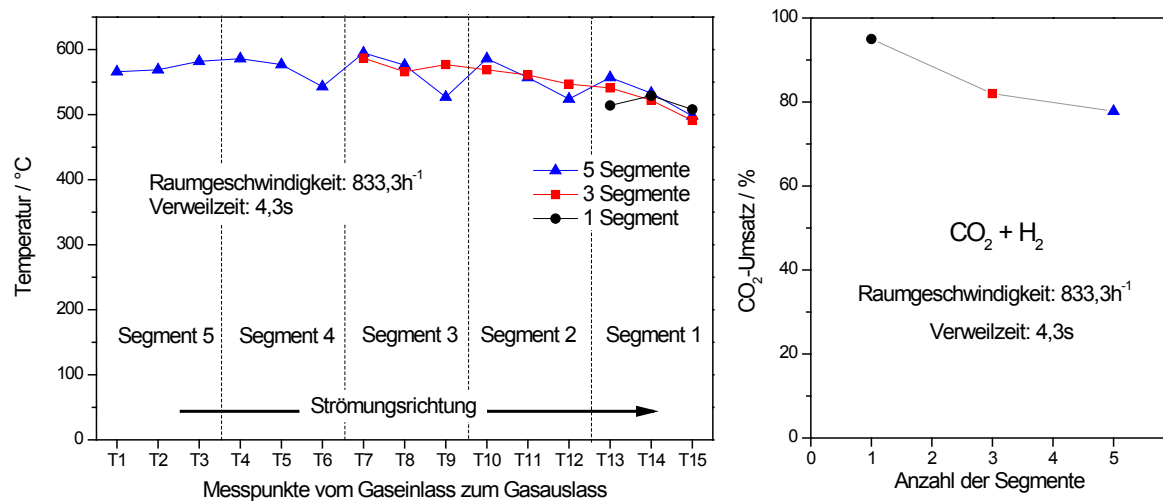


Abb. 48: Abhängigkeit der Temperatur (links) und des Umsatzes (rechts) von der Anzahl der Segmente bei maximaler Raumgeschwindigkeit. Katalysator: Ni auf Silica/Alumina, 65 wt%.

In einer abschließenden Messreihe wurde die Abhängigkeit der Temperatur und des Umsatzes von der Raumgeschwindigkeit im Detail untersucht. In Abb. 49 ist zu erkennen, dass erst bei einer Raumgeschwindigkeit von $700\text{--}800\text{ h}^{-1}$ die Temperatur auch im letzten Segment (Segment 1) an ihr Limit gelangt, der Umsatz sinkt dann auf ca. 78%. Die Temperatur erreicht sukzessive mit Erhöhung der Durchflussrate von Segment zu Segment einen maximalen Wert von durchschnittlich ca. 600 °C . Bei einer Raumgeschwindigkeit von 833 h^{-1} ist bei den hier verwendeten Versuchsparametern eine selbstregulierende Wirkung der Sabatier-Reaktion in Form einer homogenen Temperaturverteilung innerhalb des Reaktors zu erkennen. Es stellt sich ein Gleichgewicht von Temperatur und Umsatz ein, welches durch die maximale Temperatur von 600 °C bestimmt ist.

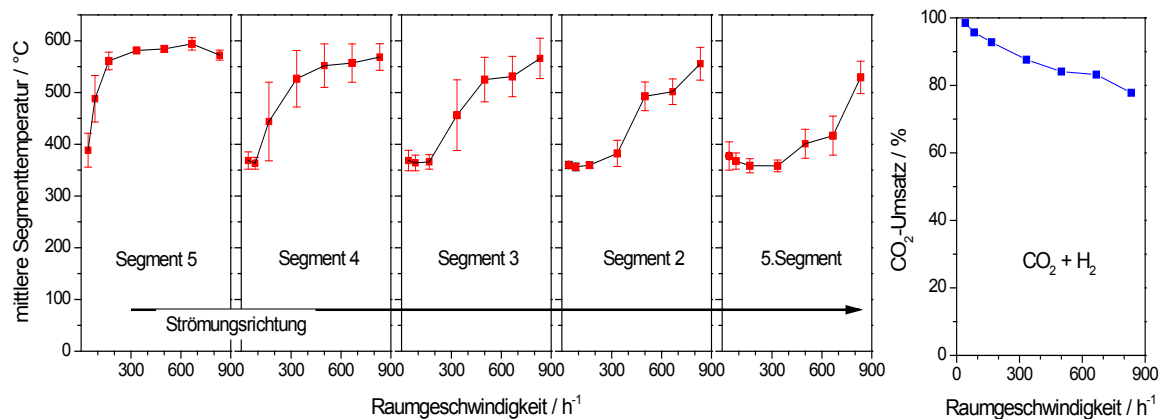


Abb. 49 Abhängigkeit der Temperatur (links) und des durchschnittlichen Umsatzes des gesamten Reaktors (rechts) von der Raumgeschwindigkeit.

7.2.2 Methanisierung mit synthetischem Rauchgas

In einem zweiten Schritt wurden zur Vorbereitung der Messungen am Kraftwerk Experimente mit synthetischem Rauchgas durchgeführt, welche auf der Rauchgaszusammensetzung der vom Kohlekraftwerk zur Verfügung gestellten Werte basieren. Dazu gehörten die folgenden Messreihen:

1. Variation des O₂-Anteils in der synthetischen Rauchgas Mischung aus Laborgasen

Der Anteil an Sauerstoff im Rauchgas konventioneller Kraftwerke beträgt etwa 6 Vol%. Dieser Anteil ist nicht unerheblich, somit sollte das Anlagenverhalten und die Auswirkungen auf die Sabatierreaktion (unter Beteiligung von Wasserstoff) unter kontrollierten Bedingungen untersucht werden. Abb. 50 zeigt sowohl die mittlere Segmenttemperatur als auch den Umsatz als Funktion des zugemischten Sauerstoffes bei einem Versuchsaufbau mit nur einem Reaktorsegment. Die Raumgeschwindigkeit liegt dabei zwischen 1600 h⁻¹ und 1800 h⁻¹, die Veränderung ist durch Variation des O₂-Anteils begründet. Ohne zugemischten Sauerstoff erkennt man den bereits genannten Kühleffekt: Die Temperatur sinkt unter die für die Katalyse notwendige Temperatur von 300 °C, wodurch die Sabatier-Reaktion versiegt. Wird Sauerstoff zugemischt, steigt die Temperatur aufgrund der Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion stark an und liegt im Reaktor bei einer Zumischung zwischen 4 und 6% bei 350-550 °C, was der für Kraftwerke typischen Sauerstoffkonzentration entspricht. Ebenfalls in diesem Bereich ist das Maximum des Umsatzes vorzufinden.

Es wird klar, dass ein Mindestanteil an Sauerstoff für die Aufrechterhaltung der Reaktion ohne äußere Einflüsse notwendig ist. Die stärker exotherme Sauerstoff-Wasserstoff-Reaktion zu Wasser bringt die notwendige Energie für die selbsterhaltene Methanisierungsreaktion des Kohlendioxids ein, wodurch eine externe Heizung bei der direkten Rauchgasmethanisierung vermieden werden kann.

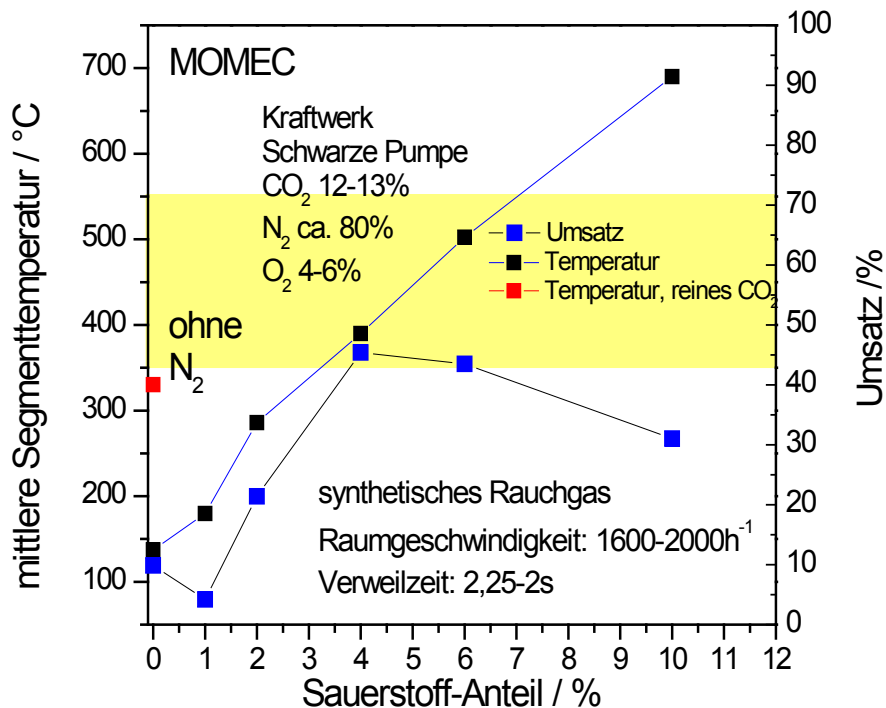


Abb. 50 Mittlere Segmenttemperatur und Umsatz als Funktion des zugemischten Sauerstoffes bei einer Raumgeschwindigkeit von 1600 h^{-1} bis 1800 h^{-1} . Der markierte Bereich von 350 °C bis 550 °C ist der Bereich, in welchem zu erwarten ist, dass die Katalyse über längere Zeiten stabil bleibt. Zur Veranschaulichung des N_2 -Kühleffektes im Rauchgas ist der Messwert für die Methanisierung mit reinem CO_2 („ohne N_2 “) dargestellt. Versuchsaufbau mit einem Reaktorsegment. Kein stöchiometrischer Wasserstoffausgleich der Sauerstoff-Wasserstoffreaktion.

Dann wurde das Verhalten des Reaktors in voller Ausbaustufe bzgl. des Sauerstoffeinfluss in der Rauchgaszusammensetzung untersucht. In Abb. 51 sind die Ergebnisse des Versuchs dargestellt. Hier ist ebenfalls gut zu sehen, dass ein Mindestanteil an Sauerstoff für die Aufrechterhaltung der Reaktion ohne äußere Einflüsse notwendig ist. Bei einer zeitlichen Auflösung der Einzelversuche hat sich gezeigt, dass der Abkühlungseffekt bei einem Unterschreiten der notwendigen Temperatur von 300 °C sich langsam von Segment zu Segment fortsetzt, bis die Reaktion im gesamten Reaktor zum Erliegen kommt. Erst ab einem Sauerstoffgehalt von ca. 3-5% bleibt eine Unterschreitung der für die Reaktion notwendigen Aktivierungsenergie über den gesamten Reaktor hinweg aus.

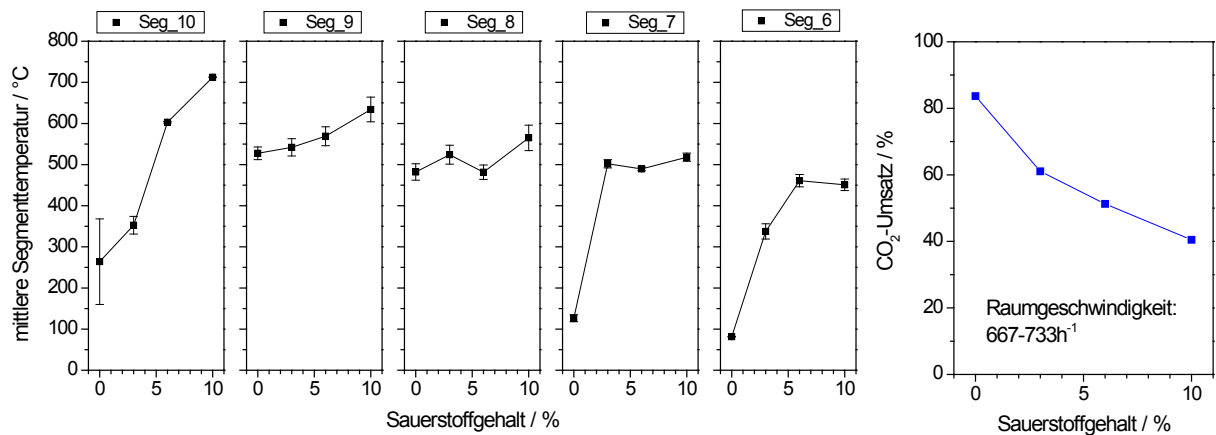


Abb. 51: Temperatur und CO₂-Umsatz in Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes für synthetisches Rauchgas. Versuchsaufbau mit 5 Segmenten (Segmentnummern beziehen sich auf den 2. Messturm mit den Segmentnummern 6-10). Stöchiometrischer Wasserstoffausgleich der Sauerstoff-Wasserstoffreaktion.

2. Variation des Katalysators

Bei der Variation des Katalysators stand die Frage nach den relevanten Systemgrößen wie Umsatz und Temperatur unter Bedingungen des synthetischen Rauchgases im Vordergrund. Dabei kamen die drei Katalysatoren Nickel auf Silica/Alumina in Pulverform, Meth134 und Reformax450 zum Einsatz. Einer der wichtigsten Unterschiede liegt in der Geometrie der Substrate der Katalysatoren, die einen entscheidenden Einfluss auf den Druckabfall im Reaktor hat.

Die Minimierung der auftretenden Druckdifferenz im Reaktor ist für die spätere Systemintegration von wichtiger Bedeutung, wofür eine Festbettschüttung mit geringer Dichtepackung zu bevorzugen ist. Resultierend aus diesen Messungen wurden dann für zwei folgende Messphasen am Kraftwerk zum einen die pulvrige Form des Nickelkatalysators und zum anderen der Meth134 Katalysator gewählt.

In Abb. 52 ist der CO₂-Umsatz für die drei verwendeten Katalysatoren dargestellt. Bei der Verwendung von Nickel auf Silica/Alumina werden 105 g Katalysator mit ca. 3900 g Sand in einem Reaktorsegment gemischt, bei Meth134 wird das reine Katalysatormaterial mit einer Gesamtmasse von 2500 g pro Segment eingesetzt und bei dem Katalysator Reformax450 wird ein Segment mit 3000 g Katalysatormaterial gefüllt.

Der Umsatz sowie auch die Temperaturentwicklung stellen sich bei Meth134 deutlich besser dar. Es wurde eine Erhöhung des Umsatzes von ca. 10% gegenüber den anderen Katalysatoren erreicht. Eine Erniedrigung der Temperatur ist nicht nur aus Stabilitätsgründen für den Katalysator selbst anzustreben, sondern auch aus thermodynamischen Gründen, wie bereits dargestellt.

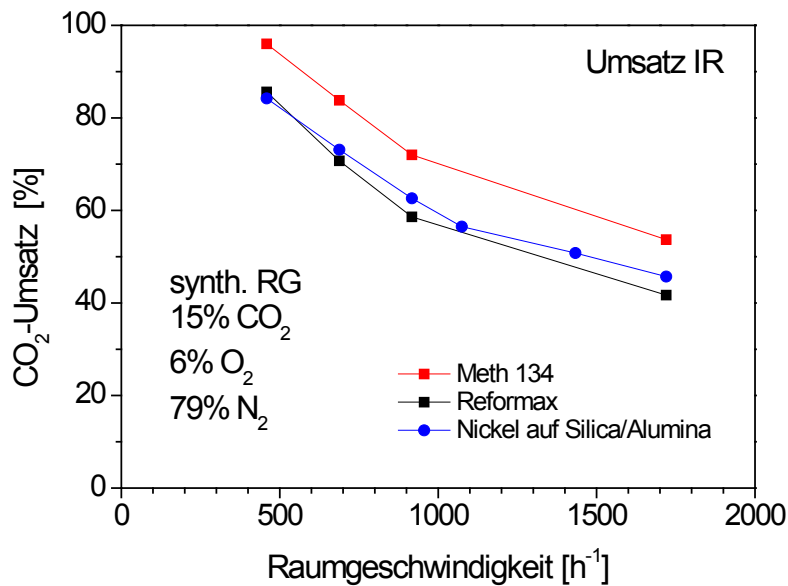


Abb. 52 Umsatz als Funktion der Raumgeschwindigkeit für die Katalysatoren, METH134 (zweite Messphase), Nickel auf Silica/Alumina (erste Messphase) und Reformax450. Nähere Beschreibungen der Katalysatoren finden sich in Kapitel 5. Versuchsaufbau mit einem Reaktorsegment. Stöchiometrischer Wasserstoffausgleich der Sauerstoff-Wasserstoffreaktion.

3. Durchflussvariation

Danach wurde in einem nächsten Schritt mit nur einem Segment bei den zu erreichenden Raumgeschwindigkeiten von bis zu 1800 h⁻¹ die Abhängigkeit der Temperatur und des Umsatzes vom Gesamtdurchfluss des Katalysators Meth134 evaluiert. In Abb. 53 sind die Ergebnisse dieser Messung dargestellt und zeigen eine maximale Temperatur von ca. 550 °C bei einem Umsatz von nur ca. 60%. Die Temperatursteigerung gelangt hier für einen Sauerstoffgehalt von 6% in eine Sättigung, was eine weitere Steigerung der Temperatur ausschließt und somit eine untere Grenze des Umsatzes markiert.

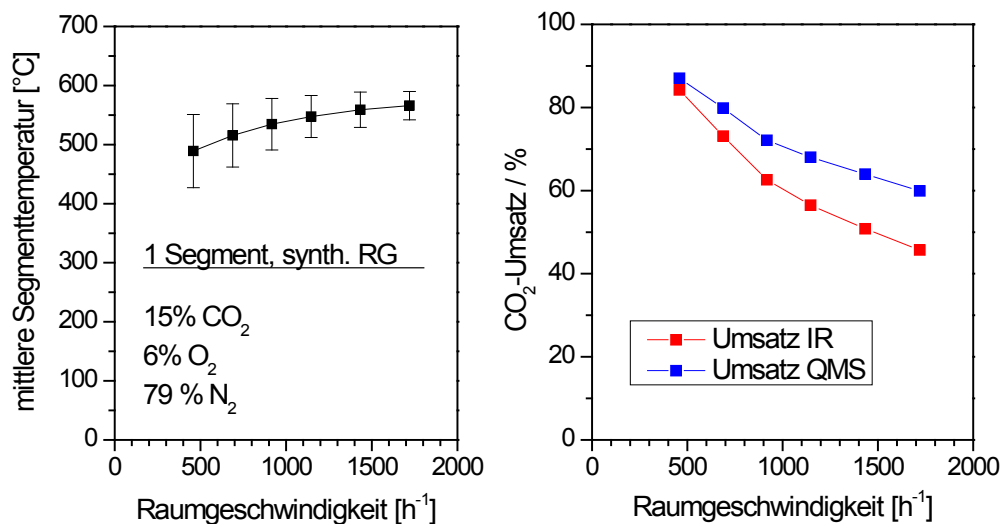


Abb. 53 Segmentmessung mit synthetischem Rauchgas bei einem Sauerstoffanteil von 6%. Links: mittlere Segmenttemperatur in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit. Rechts: CO₂-Umsatz in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit. Verwendeter Katalysator: METH134. Versuchsaufbau mit einem Segment. Stöchiometrischer Wasserstoffausgleich der Sauerstoff-Wasserstoffreaktion.

4. Variation des CO₂-Gehaltes

Für eine Bewertung der Eignung von Rauchgas als Rohstoff und eine Wiederverwertbarkeit des im Abgas enthaltenen Kohlenstoffs im Vergleich zu anderen kohlendioxidreichen Abgasen ist ein Vergleich des CO₂-Umsatzes in Abhängigkeit des CO₂-Gehaltes selbst von Bedeutung. Dafür wurde die in Abb. 54 abgebildete Messreihe aufgenommen. Hier zeigt sich, dass eine Steigerung des CO₂-Gehaltes im Eduktgasgemisch durch eine stärkere Wärmeentwicklung entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht zu sinkenden CO₂-Umsätzen führt.

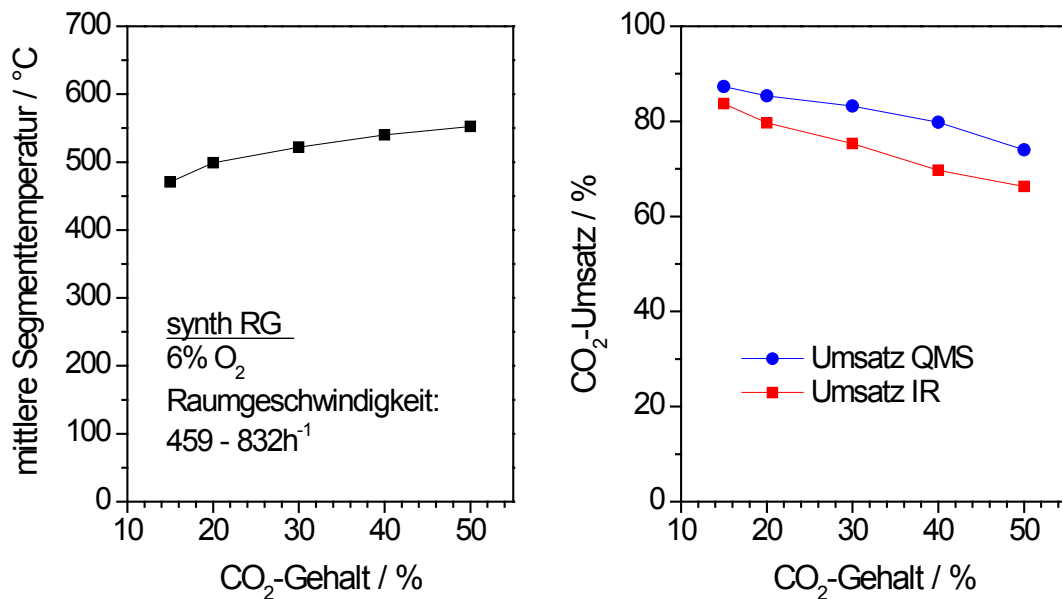


Abb. 54 Variation des CO₂-Gehaltes im synthetischen Rauchgas durch Zumischung von CO₂ zu einem konstanten N₂/O₂-Gasstrom, Versuchsaufbau 1 Segment, Raumgeschwindigkeit. 459-832 h⁻¹ (Stoffstrom 1,38-2,5 Nm³/h). Stöchiometrischer Wasserstoffausgleich der Sauerstoff-Wasserstoffreaktion.

7.2.3 Direkte Rauchgasmethanisierung - erste Messphase am Kraftwerk Schwarze Pumpe

Wie in Abschnitt 7.1 aufgeführt ist eine Obergrenze des SO₂-Gehaltes von ca. 90 ppm bei der direkten Rauchgasmethanisierung nicht zu überschreiten. Bei höheren Schwefeldioxid Anteilen zeigten die eingesetzten auf Nickel basierenden Katalysatoren einen starken Einbruch der Umsätze. Daraus ergab sich die Frage nach der Standortwahl für die MoMeC-Versuche bei einem Kraftwerk vor Ort.

Gemeinsam mit dem Projektpartner Vattenfall wurde das Kraftwerk Schwarze Pumpe gewählt. Mit einem Wert von ca. 200 mg/m³ SO₂ (siehe Anhang A.2), was einer Konzentration von etwa 70 ppm entspricht, werden die von uns ermittelten Grenzwerte für SO₂-Emissionen eingehalten. und ist somit für die Versuche mit realem Rauchgas gut geeignet.

In der ersten Kraftwerksphase wurde der Katalysator Nickel auf Silica/Alumina wt%65 eingesetzt. Pro Segment wurden 105 g Katalysator mit 3900 g Sand gemischt.

1. Rauchgaszusammensetzung

Die folgende Tabelle 7 gibt die Rauchgaszusammensetzung nach Werksangaben im Vergleich zur eigenen Analytik an. Der CO₂-Gehalt ist nach eigener Messung etwas niedriger als nach Werksangaben. Gründe hierfür sind Leckagen ansaugseitig in der Kompressoranlage, wodurch Umgebungsluft in das System gelangt. Auch der SO₂ Gehalt ist bei eigener Messung geringer und liegt unterhalb der Nachweisgrenze des Quadrupol Massenspektrometers. Dies liegt an der Tatsache, dass unsere Analytik nicht direkt im Rauchgas bei 68 °C misst, sondern nach der Kondensatabscheidung und Zuführung des Rauchgases über den Kompressor zum Katalysesystem bei Raumtemperatur vor der Katalyse. Ein großer Teil des SO₂ liegt dann im Kondensat als schweflige Säure vor. Was wiederum zu Probleme bei der Rauchgaszuführung für die Katalyse führt. Eine unabhängige Analyse des Rauchgases, sowie des Kondensats vor und nach der Katalyse wurde durch die Firma VPC GmbH bzw. LAG in der zweiten Messphase am Kraftwerk vorgenommen. Eine detaillierte Beschreibung ist im Anhang A.3 zu finden.

Tabelle 7 Rauchgaszusammensetzung - Werksangaben im Vergleich mit dem Quadrupol-Massenspektrometer gemessene Werte

Rauchgaszusammensetzung: KW „Schwarze Pumpe“		
	Vol.% aus Werksangaben	Vol.% aus eigenen Messungen
CO ₂	15,5	12-13
O ₂	6	4-6
N ₂ + H ₂ O-Dampf	78,5	≈ 80
SO ₂	63 ppm	< 25 ppm
NO _x	46 ppm	**

2. Temperatur und CO₂-Umsatz Messungen

Am Kraftwerk wurden zunächst Messungen des CO₂-Umsatzes und der Reaktortemperatur bei stöchiometrischem Verhältnis von H₂ zu CO₂/O₂ durchgeführt, welches durch die Messung des O₂- und des CO₂-Gehaltes bestimmt wird.

Abb. 55 zeigt den zeitlichen Verlauf des CO₂-Umsatzes und der CH₄-Ausbeute. Abb. 56 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigt die zugehörigen Temperaturen in den einzelnen Reaktorsegmenten (Segment 1 bis 5). Der Rauchgasstrom ist konstant und beträgt 15 Nm³/h.

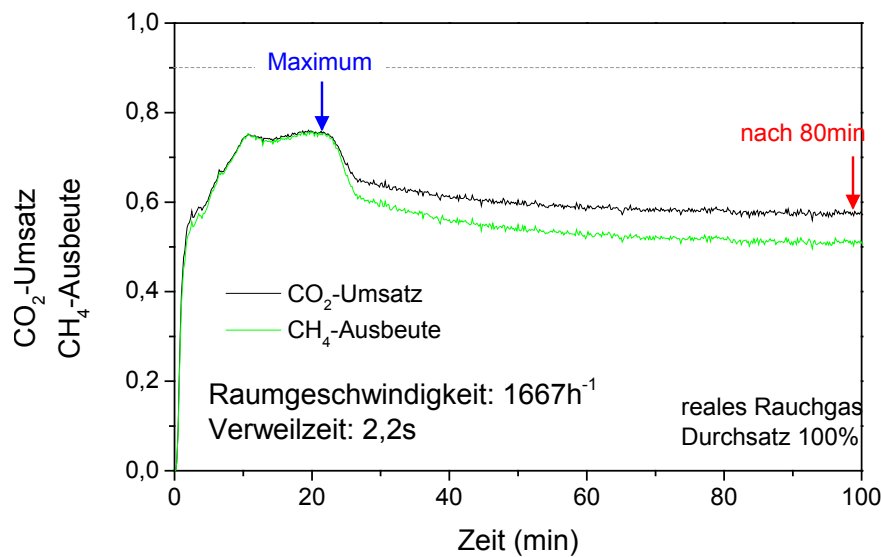


Abb. 55: Umsatz und Ausbeute über die Zeit. Der Rauchgasstrom ist konstant und beträgt $15 \text{ Nm}^3/\text{h}$ bei einer Reaktorgröße von 5 Segmenten.

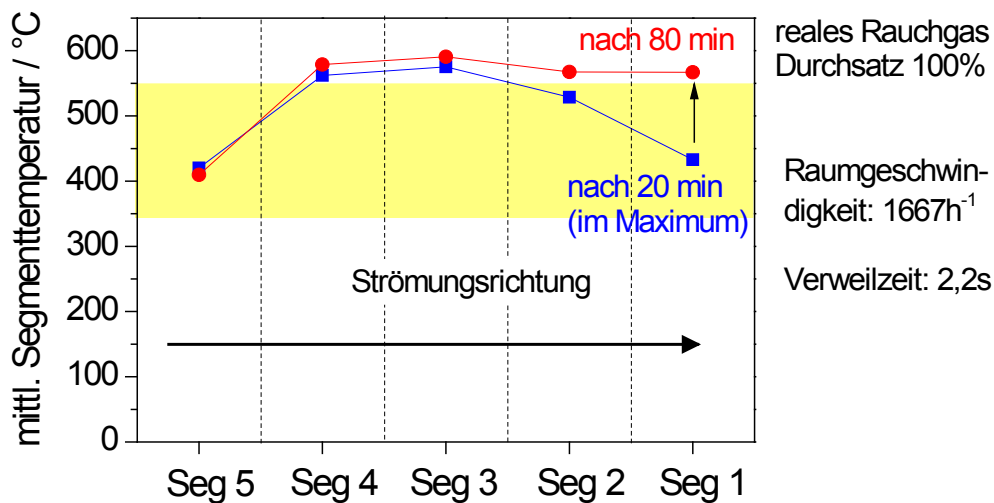


Abb. 56 Durchschnittliche Temperaturen in den einzelnen Reaktorsegmenten (Segment 1 bis 5) im Verlauf der Sabatier-Reaktion als Vergleich zwischen dem Maximum im Umsatz (blaue Kurve) und dem Grenzwert von etwa 60% Umsatz nach 80min (rote Kurve) entsprechend Abb. 55. Der Rauchgasstrom ist konstant und beträgt $15 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

Es zeigt sich, dass ein Maximum in Umsatz und Ausbeute bei knapp 80% erhalten werden kann, welches aber nicht stabil bleibt. Nach 80 min ergibt sich nur noch ein Umsatz von etwa 60%, was ein Resultat der steigenden Temperaturen im Verlauf des Experiments darstellt. Der Thermodynamik folgend, erniedrigt sich der CO_2 -Umsatz der Sabatier-Reaktion, wenn sich die Temperatur erhöht.

Des Weiteren wurden Untersuchungen der Abhängigkeiten der Parameter Temperatur und Umsatz von der Durchflussmenge durchgeführt, siehe Abb. 57 und Abb. 58. Bei einem Vergleich der hier durchgeführten Experiments mit dem Vorhergehenden (welches zeitlich später durchgeführt wurde) zeigt sich ein signifikanter Unterschied der gemessenen Temperatur im ersten Reaktorsegment. Es zeigt sich eine Differenz von ca. 150 °C. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im Verlauf der Zeit durch den Gasstrom die obersten Thermoelemente bei der pulvrigen Katalysatorform teilweise freigelegt wurden. Dadurch tritt eine Kühlung des Thermoelements auf, die nicht mehr durch die Reaktionswärme ausgeglichen werden kann. Abgesehen von diesem Effekt zeigt sich für Raumgeschwindigkeiten größer als 1000 h⁻¹ eine leichte maximal Temperatur in der Mitte des Reaktors.

Es ist zu erkennen, dass bei kleiner werdendem Temperaturgradient bei Erhöhung der Durchflussmenge auch der negative Umsatzgradient (siehe Abb. 58) kleiner wird. Sobald der Temperaturgradient bei weiterer Erhöhung des Durchflusses jedoch gegen Null tendiert, ist anzunehmen, dass die zusätzlich eingebrachten Eduktgase nicht mehr umgesetzt werden und der Umsatz würde linear mit Erhöhung des Durchflusses abfallen.

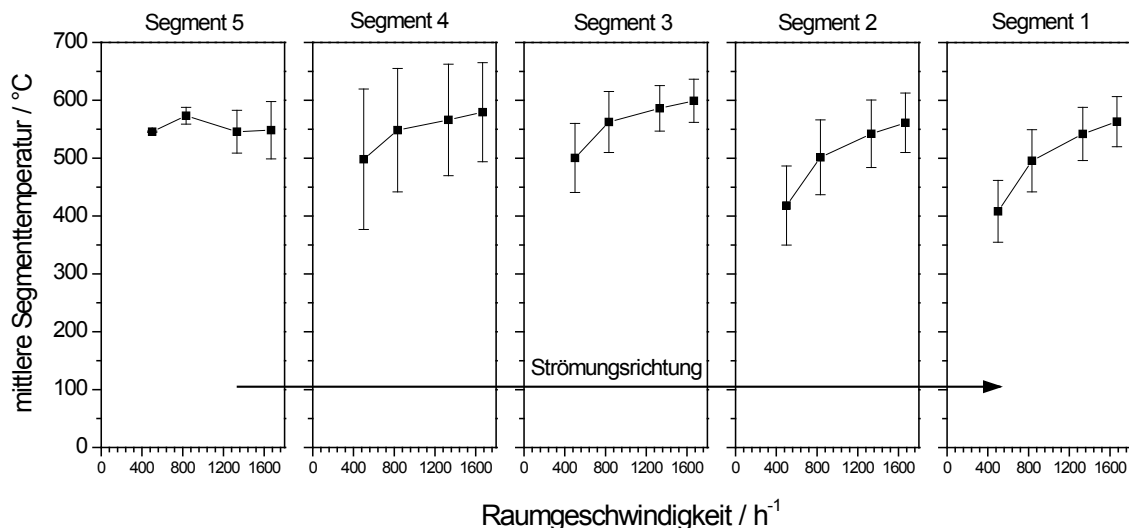


Abb. 57 Darstellung der mittleren Segmenttemperatur des linken Reaktorturms bei Variation des Rauchgasstromes und entsprechend stöchiometrischer Wasserstoffzugabe. Es war nur der eine Turm mit fünf Segmenten in Betrieb um die maximal zu erreichende Raumgeschwindigkeit bei dem eingesetzten Rauchgaskompressor gewährleisten zu können.

Eine Verbesserung des Umsatzes kann durch eine Erhöhung des Wasserstoffangebotes erreicht werden. Das chemische Gleichgewicht zwischen Edukt und Produktstoffen verschiebt durch das Überangebot an Eduktgasen auch den Umsatz hin zu einer höheren Produktion von Methan. Ein stöchiometrisches Überangebot von 10% mehr Wasserstoff führt zu einer Steigerung des Umsatzes von 5%.

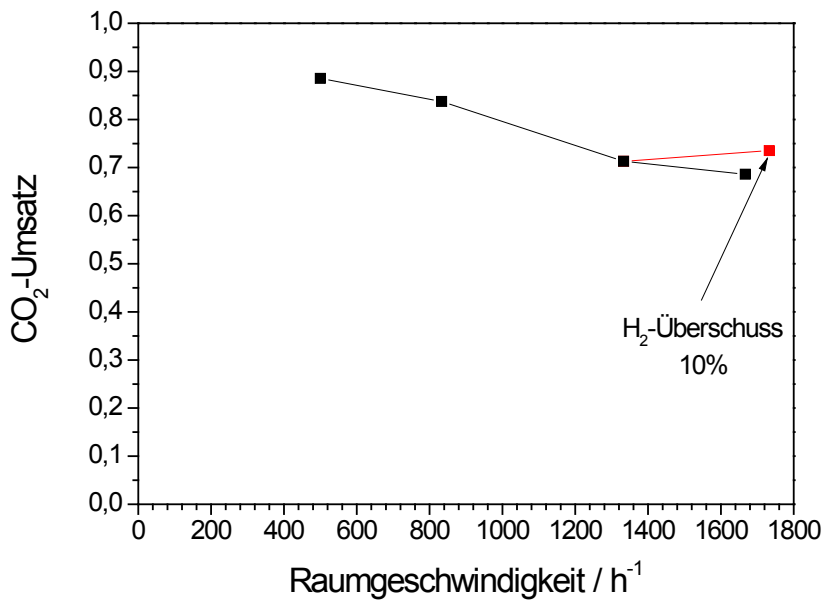


Abb. 58 Darstellung des CO₂-Umsatzes entsprechend dem in Abb. 57 abgebildeten Versuch. Zusätzlich ist eine Verbesserung des Umsatzes durch einen 10%ig höheren H₂ Einsatz dargestellt.

Eine Zusammenfassung der Versuchsergebnisse lässt sich gut über die Produktgaszusammensetzung im Balkendiagramm in Abb. 59 darstellen. Der Umsatz des CO₂ in Abhängigkeit von der Durchflussmenge ist damit visuell gut durch Vergleich des CO₂ und CH₄ bestimmbar, da diese in einem Verhältnis von eins zu eins bei einer Selektivität von eins umgesetzt werden.

Der durchschnittliche Brennwert (oberer Heizwert) des Produktgases liegt hier bei 5,7 MJ/Nm³.

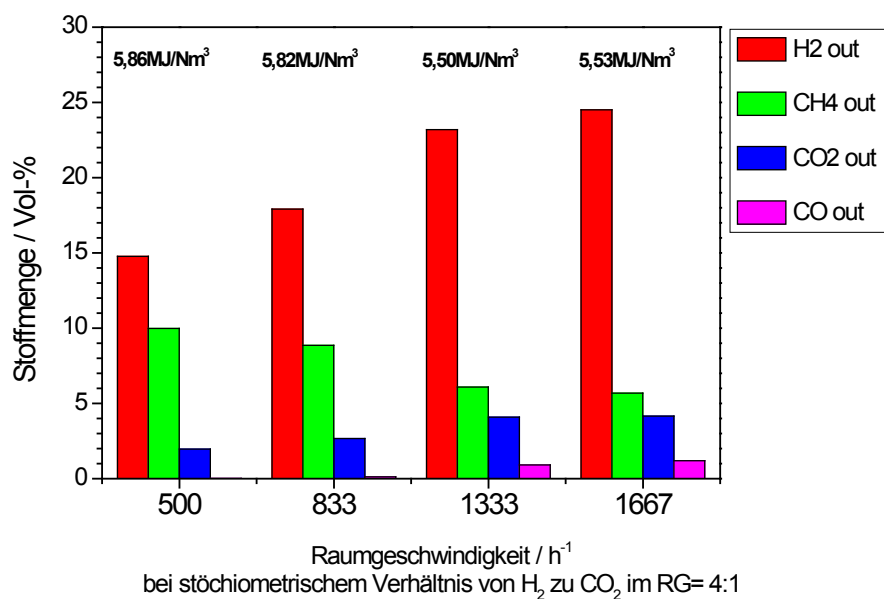


Abb. 59: Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Durchflussmenge an Rauchgas. Der jeweilige Rest zu 100% ergibt den N₂-Anteil. Mit eingetragen ist der Brennwert (oberer Heizwert) des Produktgases in MJ/Nm³.

Auch hier spiegelt sich das Temperaturverhalten im Umsatz wieder: Da mit steigendem Rauchgasstrom die Reaktortemperatur steigt, sinkt entsprechend der Umsatz. Dies erkennt man daran, dass sowohl der Anteil an CO_2 als auch H_2 im Produktgas größer, der Anteil an CH_4 hingegen kleiner wird.

Eine Möglichkeit, den Umsatz zu optimieren, ist die Reaktion mit einem Überschuss von Wasserstoff durchzuführen. Das Resultat der entsprechenden Messungen ist in Abb. 60 dargestellt. Bei einem Überschuss an Wasserstoff von 48% gegenüber dem stöchiometrischen Wasserstoffanteil („1,48“) ergibt sich ein stabiler Umsatz von 90%, was einer Steigerung von 15 Prozentpunkten entspricht.

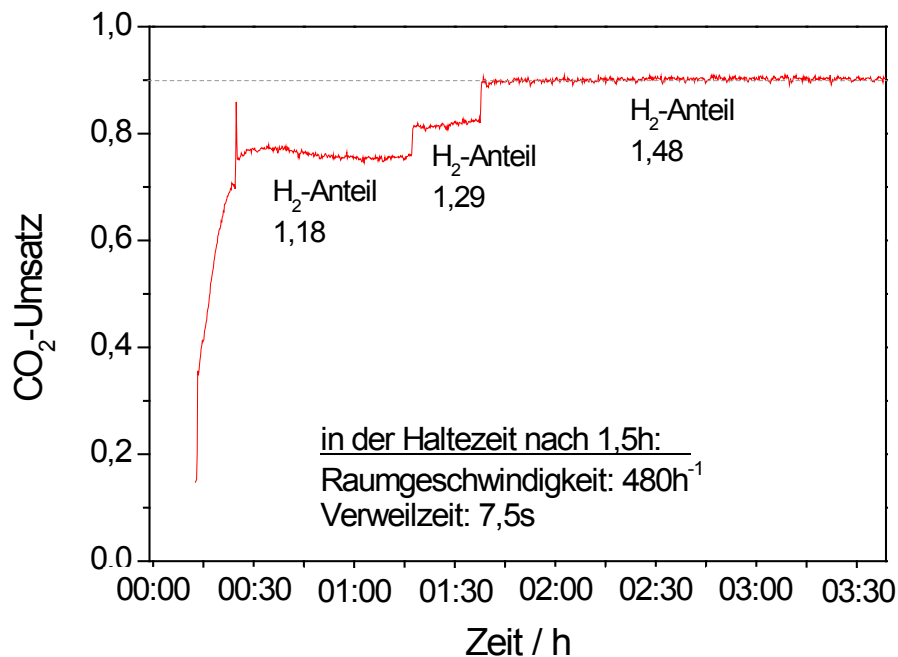


Abb. 60 reales Rauchgas: CO_2 -Umsatz über die Zeit für verschiedene Anteile an Wasserstoff, in Bezug zum stöchiometrischen Verhältnis für die Sabatier-Reaktion. Bei einem Überschuss an Wasserstoff von 48% („1,48“) ergibt sich ein Umsatz von 90%, der konstant über etwa zwei Stunden stabil bleibt. Der Rauchgasstrom von $4,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ entspricht einem Durchsatz von 26,7% des maximal möglichen Durchsatzes in dieser Reaktorausbaustufe.

Die Produktgaszusammensetzung für die Sabatier-Reaktion mit Überschuss des Wasserstoffanteils in Bezug zum stöchiometrischen Verhältnis ist mit einer weiteren Messreihe in der Abb. 61 dargestellt, bei einem konstanten Rauchgasstrom von $4 \text{ Nm}^3/\text{h}$, aber mit unterschiedlichem Anteil an zusätzlichem H_2 , was einer Raumgeschwindigkeit von $410\text{--}480 \text{ h}^{-1}$ entspricht. Darüber hinaus ist der Brennwert (oberer Heizwert) des Produktgases in MJ/Nm^3 dargestellt. Obwohl gasförmiger Wasserstoff einen volumetrisch geringeren Brennwert als Methan hat ($12,76 \text{ MJ/Nm}^3$ gegenüber 40 MJ/Nm^3 bei CH_4), steigt insgesamt der Brennwert des Produktgases. Zu beachten ist der fallenden CO_2 Gehalt bei gleich bleibenden CH_4 Anteil. Dies ist einfach darauf zurückzuführen, dass bei einer Steigerung des H_2 Anteils am Gesamtproduktgasgemisch eine Steigerung des Umsatzes erfolgt und somit absolut als auch

prozentual der CO_2 Anteil im Produktgas sinkt. Die absolute Steigerung der CH_4 Menge im Produktgas wird jedoch prozentual durch den insgesamt höheren Produktgasstrom aufgehoben.

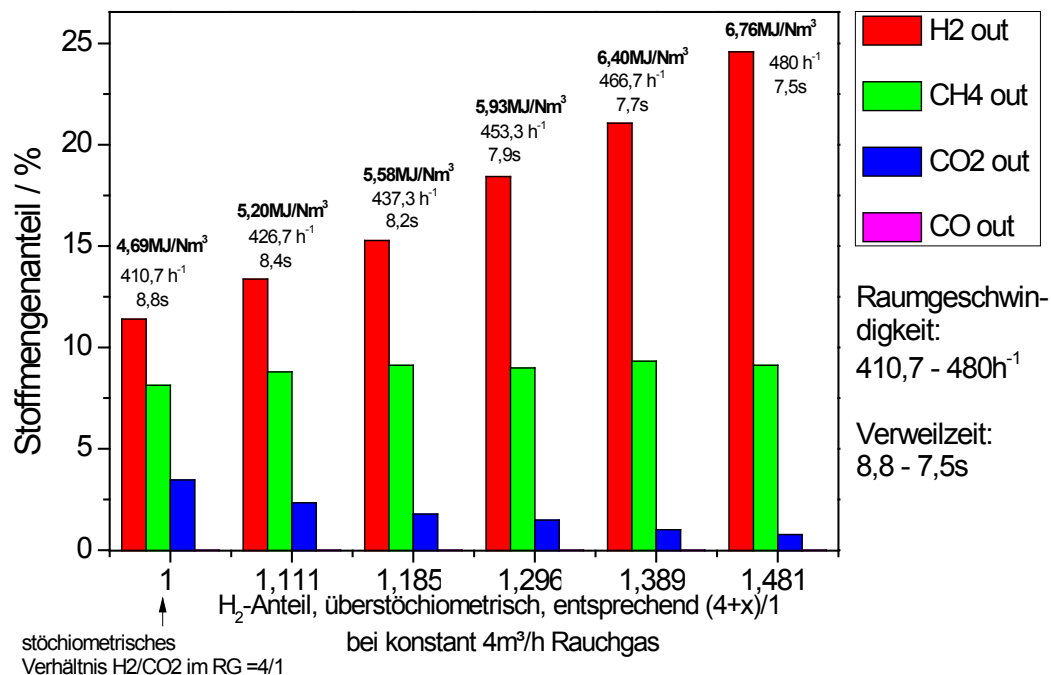


Abb. 61 Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit vom Anteil an zusätzlichem H_2 („überstöchiometrisch“) wobei der H_2 -Anteil "1" dem stöchiometrischen H_2/CO_2 -Verhältnis von 4/1 entspricht. Im Diagramm nicht dargestellt ist der jeweilige Rest zu 100%, der den N_2 -Anteil ergibt. Mit eingetragen ist der Brennwert (oberer Heizwert) des Produktgases in MJ/Nm^3 .

7.2.4 Direkte Rauchgasmethanisierung - zweite Messphase am Kraftwerk Schwarze Pumpe

In der zweiten Messphase mit realem Rauchgas ist zum Einen ein optimierter Katalysator zum Einsatz gekommen und zum Anderen liegt ein Fokus auf der Langzeitstabilität des Katalysators und des Gesamtsystems. Es wurde mit einer maximalen Durchflussrate von knapp $30 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Rauchgas unter stöchiometrischen Reaktionsbedingungen gearbeitet. Dies entspricht einem Durchsatz von ca. 235 kg pro Tag.

Dafür wurden 10 Segmente gemäß der Abb. 13 parallel in 2 Türmen installiert und der Versuchsstand vor Ort am Kraftwerk zunächst mit synthetischem Rauchgas eingefahren und getestet. Als Katalysator wurde METH134 in einer Schüttung verwendet. Pro Reaktorsegment wurden ca. 2500 g Katalysatormaterial verwendet. Für die Rauchgaszufuhr wurde diesmal ein leistungsstärkerer und ölgeschmierter Schraubenkompressor mit nachgeschaltetem Aktivkohlefilter verwendet (siehe Kapitel 5.2.2).

Als problematisch während der zweiten Kraftwerksphase ist die Stabilität der Rauchgaszufuhr auf Grund einer mangelnden Gasdichtigkeit der Zuleitungen zu nennen. Durch die zusätzlich eingesaugte Umgebungsluft wurde eine verfälschte Rauchgaszusammensetzung gemessen.

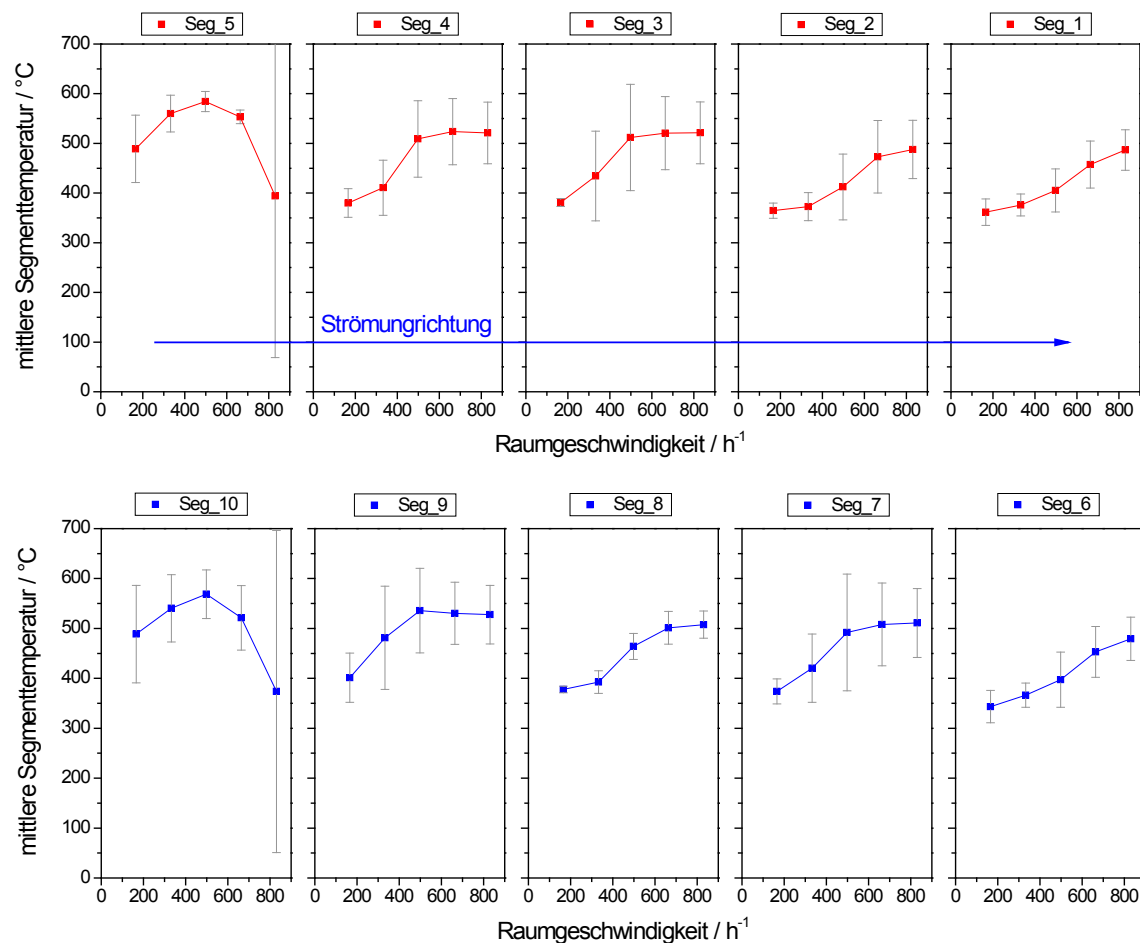


Abb. 62 Mittlere Segmenttemperatur bei verschiedenen Durchflüssen von realem Rauchgas mit 6 Vol-% O₂ für 10 Segmente (Turm 1 oben, Turm 2 unten). Für den höchsten Durchfluss bei 15 Nm³/h Rauchgas (entspricht Raumgeschwindigkeit von 830h⁻¹) liegt die Temperatur im jeweils obersten Segment der Türme bei nur etwa 350 °C, um dann in den weiteren Segmenten konstant bei etwa 500 °C zu liegen, mit leichtem Abfall in Richtung des jeweils untersten Segmentes.

Bei einem CO₂-Anteil von ca. 12-13% und einem O₂-Anteil von 6 Vol% im Rauchgas wurden nun Methanisierungsversuche im KW Schwarze Pumpe durchgeführt. Die in Abb. 62 bzw. Abb. 63 dargestellten Messreihen reichen bis zu einer Raumgeschwindigkeit von ca. 900 h⁻¹ bzw. 1500 h⁻¹, wobei mit 1500 h⁻¹ die zu erzielende CO₂-Menge von 235 kg/d nahezu erreicht ist. In Abb. 62 ist die mittlere Segmenttemperatur bei verschiedenen Rauchgasdurchflüssen gezeigt, für 10 Segmente (Turm 1 oben, Turm 2 unten). Für den höchsten Durchfluss bei 15 Nm³/h Rauchgas liegt die Temperatur im jeweils ersten Segment beider Türme bei nur etwa 350 °C, um dann in den weiteren Segmenten konstant bei etwa 500 °C - 550 °C zu liegen, mit leicht negativem Temperaturgradient zum jeweils letzten Segment des Turmes. Externe Wärmequellen sind hier

ausgeschaltet, die Reaktion trägt sich selbst und liefert Wärme, zum einen durch die Sabatier-Reaktion, zum anderen durch die Sauerstoff-Wasserstoffreaktion.

In Abb. 63 ist eine maximale Temperatur von ca. 600 °C zu sehen. Die Temperatursteigerung nähert sich asymptotisch der Grenze von ca. 600 °C, was durch die kleiner werdenden Distanzen in der Abbildung gut zu erkennen ist. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen zugeführter Wärme der exothermen Reaktionen und der Wärmekonvektion und -abstrahlung auf der einen Seite und dem von dieser resultierenden Temperatur beeinflussten Umsatz auf der anderen Seite ein.

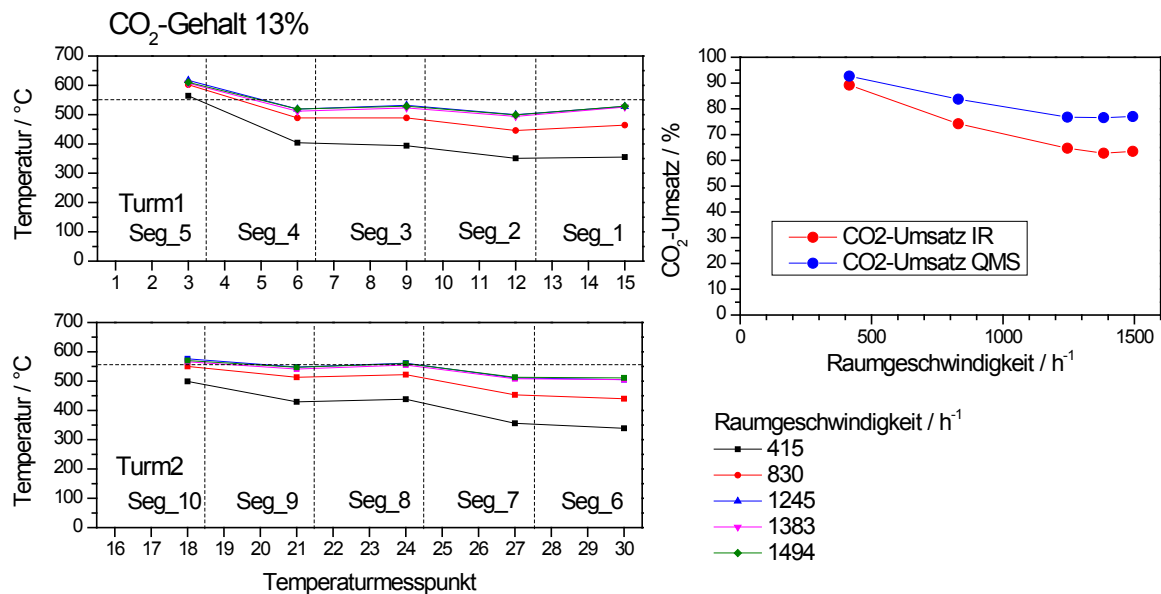


Abb. 63: Rauchgasmethanisierung mit kurzzeitig bis zu 27 Nm³/h Rauchgasdurchfluss.

Langzeitversuche wurden jedoch durch eine notwendige tägliche Wartung des Kompressorsystems unmöglich. Durchflüsse der oben erwähnten 27 Nm³/h waren nur kurzzeitig verfügbar. Trotz Wasserabscheidung war das geförderte Rauchgas zu feucht, was einerseits zur Korrosion durch schweflige Säure (auf Grund des SO₂-Gehalts im Rauchgas) und andererseits zu Wasser-Öl-Emulsionen im Kompressor führte, die für die Schmiereigenschaft des Kompressoröls abträglich waren.

Eine maximale unterbrechungsfreie Rauchgasbereitstellung von ca. 5-8 Stunden war die Folge. In Abb. 64 ist ein solcher Versuch über eine Dauer von 5 Stunden bei einem Rauchgasdurchfluss von 15 Nm³/h dargestellt. Gezeigt ist die Umsatzentwicklung in Abhängigkeit der Zeit, es sind leichte Schwankungen von ca. 3% um einen Maximalwert von 75% zu sehen. Eine Verschlechterung der Aktivität des Katalysators ist nicht zu verzeichnen.

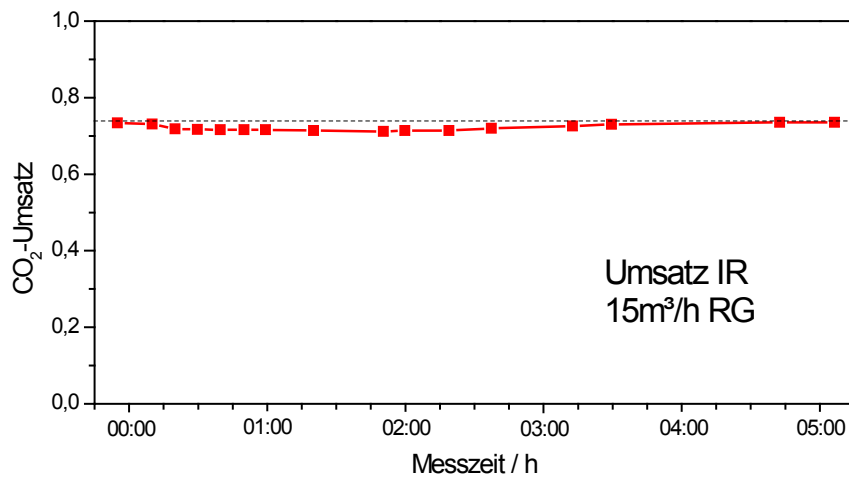


Abb. 64 "Langzeitmessung" der Rauchgasmethanisierung bei $15 \text{ Nm}^3/\text{h}$; Raumgeschwindigkeit 830 h^{-1} .

Als eine entscheidende Größe für eine zukünftige Wirtschaftlichkeitsanalyse steht der Vergleich zwischen Umsatz an CO_2 und dem dabei verbrauchten Wasserstoff im Fokus der Betrachtung. Der aus vorzugsweise erneuerbaren Energien produzierte Wasserstoff stellt die einflussreichste Größe auf der Ausgabenseite der laufenden Kosten dar.

Zu diesem Zweck sind die Ergebnisse aus den beiden Messphasen am Kraftwerk Schwarze Pumpe in Abb. 65 zusammenfassend dargestellt worden. Hier ist der CO_2 -Umsatz bei H_2 -Unter- bzw. Überdosierung bzgl. des stöchiometrischen Verhältnisses in Abhängigkeit der Gesamtraumgeschwindigkeit der Eduktgase dargestellt.

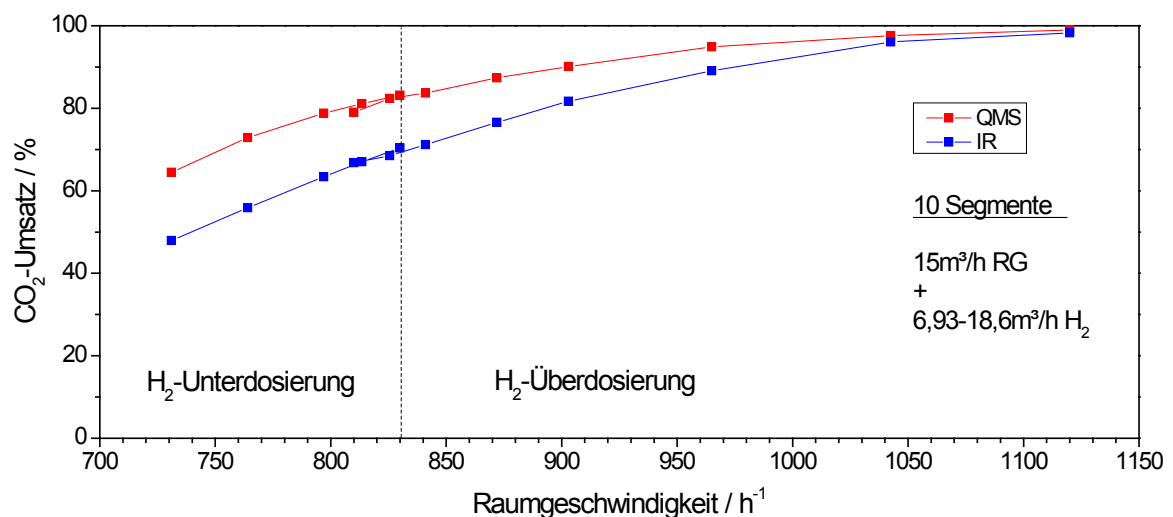


Abb. 65 Variation des H_2 -Anteils im Eduktgas bei konstantem Rauchgasstrom (Kraftwerksmessung). Eine Raumgeschwindigkeit von 830 h^{-1} entspricht der stöchiometrischen Zusammensetzung entsprechend der Sabatier-Reaktion, „Unter- und Überdosierung“ jeweils weniger oder mehr H_2 .

Zusätzliche Analytik von Rauchgas, Produktgas und Kondensat im Rahmen der zweiten Kraftwerksphase: O₂, SO_x, NO_x, CO, schweflige Säure, Ni-Staub

Im Rahmen der 2. Messkampagne im Kraftwerk Schwarze Pumpe wurden vergleichende Gasanalysen durch die Firma VPC am Rauchgaseintritt und Produktgasaustritt der Versuchsanlage durchgeführt. Die Analytik erfolgte mittels Gaschromatographie (Typ Hewlett Packard HP 5890 Series GC) im Labor der Lausitzer Analytik GmbH (LAG) gemäß DIN 51872. Der gesamte Bericht ist im Anhang A.3 einzusehen. Dabei wurden an der Versuchsanlage Gasproben mittels 2,5l-Gasbeuteln genommen, es wurden 5 Proben bei unterschiedlichen Durchsatzraten durch den Reaktor nach dem Reaktor genommen. Es wurden die Konzentration der Komponenten:

CH₄, CO₂, CO, N₂, H₂, O₂

in den Gasproben bestimmt.

Als Ergebnis der Gasanalysen wurden Abweichungen bei den Komponenten H₂ und CH₄ zwischen den Analysewerten der LAG und der kontinuierlichen Gasanalyse der im System integrierten Analytik festgestellt.

Außerdem sind während des Methanisierungsprozesses im Kraftwerk an zwei Stellen Kondensate angefallen, vor dem Reaktor bei der Rauchgasentnahme in der Kondensatabscheidung und nach dem Reaktor in der Kühlfalle. Beide Stellen wurden beprobt, zum einen, um zu untersuchen inwieweit Rauchgasbestandteile, insbesondere Schwefel durch die Kondensatabtrennung, eliminiert werden. Und zum anderen um zu zeigen, ob sich im Methanisierungsprozess parallel Schwefel- oder Stickstoffverbindungen bilden und ob Katalysatorbestandteile mit dem Produktgas aus dem Reaktor ausgetragen werden. Es wurden am Eintritt der Versuchsanlage und aus der Kühlfalle jeweils zwei Kondensatproben entnommen und im Labor der LAG untersucht.

Bei den am Eintritt der Versuchsanlage entnommenen Kondensatproben wurde ein niedriger pH-Wert und hohe Sulfatgehalte gemessen, die auf eine SO₂-Abscheidung bei der Kondensation von Wasserdampf aus dem Rauchgas zurückzuführen sind. Die Kondensatproben, die aus der Kühlfalle der Versuchsanlage genommen wurden, weisen eine hohe elektrische Leitfähigkeit und einen signifikanten Nickelgehalt auf, was auf das Vorhandensein von Salzen (z.B. Sulfate oder Nitrate) hinweist. Der Nickelgehalt weist auf eine chemische oder mechanische Zersetzung des aus Nickel bestehenden Katalysators während des Betriebs hin.

Gasanalysen

Die Ergebnisse der Laboruntersuchung wurden mit den Analysedaten des MoMeC verglichen, siehe Tabelle 8 und Tabelle 9, wo die relativen Abweichungen gezeigt werden, sowie die Darstellungen der absoluten Abweichungen auf Abb. 66 und Abb. 67.

Tabelle 8 Zusammenfassung Gasanalysen MoMeC und LGA.

Proben Nr.	RG [Nm ³ /h]	IR-Analyse [Vol-%]				QMS	Analysen VPC/LAG [Vol-%]					
		CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	O ₂	N ₂
1	RG-Eintritt	-	12,65	-	-	3,94	-	13,40	< 0,1	-	6,60	80,00
2	7,5	10,21	1,42	0,01	10,85	0,00	11,00	1,50	< 0,1	8,00	2,00	77,50
3	15	6,33	4,02	0,01	17,62	0,00	7,10	4,00	< 0,1	15,00	1,80	72,10
4	22,5	6,85	3,75	0,01	21,04	0,00	7,50	3,80	< 0,1	18,70	1,90	68,60
5	26	3,7	4,63	0,04	22,83	0,00	4,40	4,70	< 0,1	20,40	1,90	68,00

Tabelle 9 Abweichungen MoMeC vs. LAG.

Proben Nr.	RG [Nm ³ /h]	Abweichungen (absolut Vol-%)BTU-VPC				
		CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	O ₂
1	RG-Eintritt		-0,75	n.d.		-2,66
2	7,5	-0,79	-0,08	n.d.	2,85	-2,00
3	15	-0,77	0,02	n.d.	2,62	-1,80
4	22,5	-0,65	-0,05	n.d.	2,34	-1,90
5	26	-0,70	-0,07	n.d.	2,43	-1,90

Für die Komponente CO₂ konnte durchweg eine gute Übereinstimmung der Analysenwerte festgestellt werden.

Bei der Komponente CH₄ wurden durch den IR-Analysator der BTU generell niedrigere Werte gemessen, als mittels Gaschromatographie der LAG. Die Abweichungen liegen zwischen -0,65 bis -0,79 Vol.-%.

Bei der Komponente H₂ wurden durch den Wärmeleitfähigkeitssensor im Vergleich zur Gaschromatographie generell höhere Werte gemessen. Die absoluten Werte der Abweichungen liegen zwischen 2,34 bis 2,85 Vol.-%.

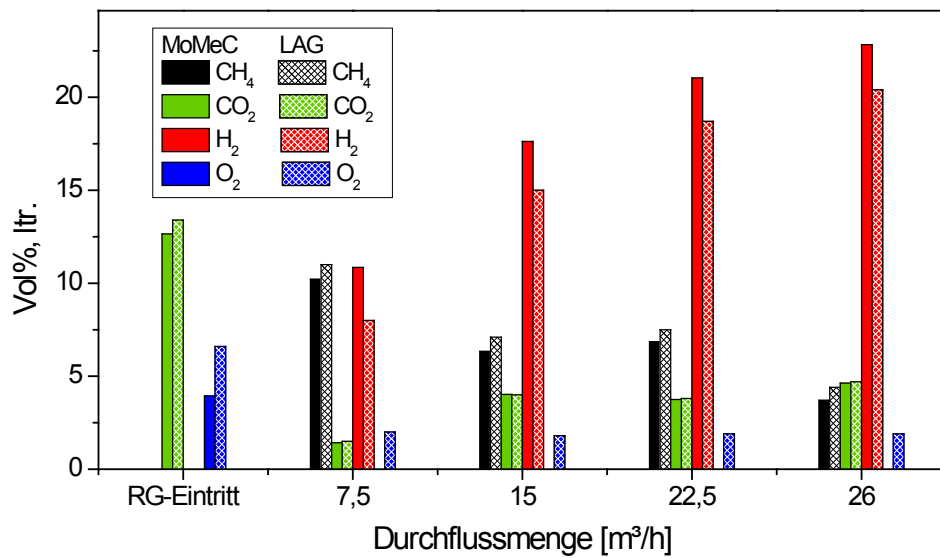


Abb. 66 Vergleich Gasanalyse MoMeC und LAG (absolute Werte)

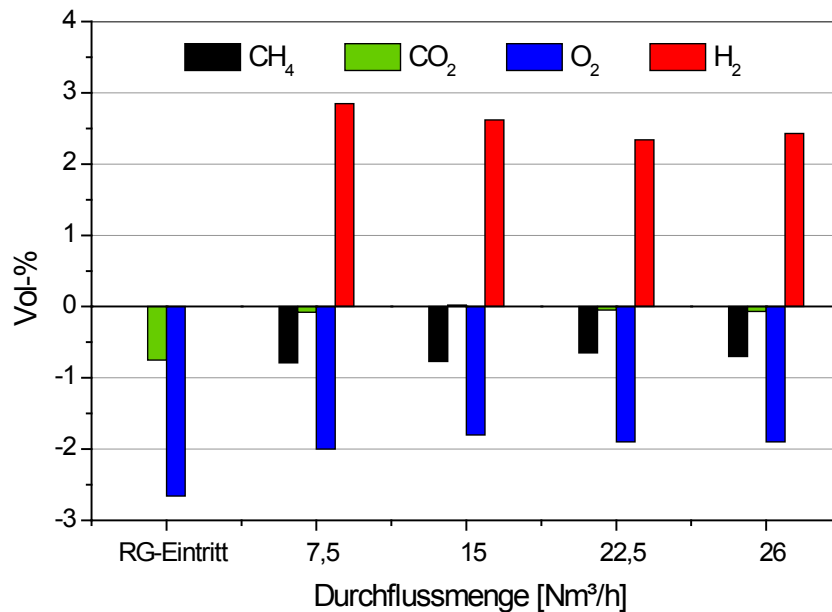


Abb. 67 Absolute Abweichungen zwischen den Gasanalysen des MoMeC und der LAG

Laut Herstellerangaben liegt die Auflösung der IR-Messungen für CO₂ und CH₄ bei 0,1% und die Genauigkeit bei 2% vom Messbereich. Der relative Fehler für CH₄ liegt somit bei 2% (Messbereich: 0-100%) und für CO₂ bei 0,6% (Messbereich: 0-30%). Die Abweichungen für diese Gase liegen somit im Fehlerbereich. Der Wasserstoffwert wurde über Wärmeleitfähigkeit bestimmt und ist somit querempfindlich zu anderen Gasen, in dem Fall CH₄ und CO₂ und

mitunter Restwasser nach der Kondensation auf 5 °C. Als ein Beispiel würde man bei reinem Methan H_2 Werte von über 10% messen. Aufgrund der starken Verdünnung im Rauchgas wurde davon abgesehen entsprechende Korrekturformeln für den H_2 -Wert anzuwenden, zumal die H_2 Konzentration für die Auswertung hinsichtlich des Umsatzes nicht zu Rate gezogen wurde.

Die Datenerfassung erfolgte über den Analogausgang des IR-Spektrometers über einen 250 Ω Widerstand zur Spannungsausgabe an die Messgeräte. Entsprechend der Kalibrierung des Spektrometers über den linearen Anstieg von 4 Messpunkten wurden zudem die Einzelwerte im Labview-Programm über 10 Messungen gemittelt.

Die Angabe der Sauerstoffkonzentration konnte nur über das QMS geschätzt werden, als Vergleich zwischen dem CO_2 -Peak (bei bekannter CO_2 -Konzentration im Rauchgas über die IR Analyse) und den O_2 -Peak. Da der O_2 -Peak nach der Reaktion verschwand, konnten wir davon ausgehen, dass der gesamte Sauerstoff in der Sauerstoff-Wasserstoffreaktion verbraucht wurde. Die relativ konstanten O_2 -Messwerte seitens der VPC/LAG bzw. die konstante Abweichung von ca. 2,66 Vol.-% am Gaseinlass bzw. 1,8 bis 2,0 Vol.-% im Produktgas angegeben in Tabelle 9, lassen darauf schließen, dass es sich um einen systematischen Fehler während des Abfüllens in die Gasbeutel kam.

Um einheitliche Ausgangsbedingungen hinsichtlich der Gasmenge und der Gastrocknung zu erreichen wurde das Gas am Ausgang des IR Spektrometers mit konstanten Füllraten abgefüllt.

Kondensatanalysen

In Tabelle 10 und Tabelle 11 sind die Ergebnisse aus den Laboruntersuchungen der LAG an den Kondensatproben zusammengefasst.

Tabelle 10 Kondensat: Eintritt Versuchsanlage

Prüfmerkmal	Prüfnorm	Einheit	Ergebnis
pH-Wert	DIN EN ISO 10523		3
Leitfähigkeit, el.	DIN EN 27888	$\mu S/cm$	1120
Sulfat	DIN EN ISO 10304-1	mg/l	660
Nickel	DIN EN ISO 11885	mg/l	0,245

Das Kondensat aus der Entnahmestelle vor dem Reaktor weist einen sauren pH-Wert von 3,0 auf. Im Zusammenhang mit einer Sulfatkonzentration von 660 mg/l kann davon ausgegangen werden, dass Restanteile an SO_2 nach der Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) aus dem Rauchgas in Verbindung mit der Kondensation von Wasserdampf zu schwefeliger Säure reagiert und aus dem Rauchgas abgeschieden wurde.

Tabelle 11 Kondensat: Kühlfalle

Prüfmerkmal	Prüfnorm	Einheit	Ergebnis
pH-Wert	DIN EN ISO 10523		7,2
Leitfähigkeit, el.	DIN EN 27888	$\mu\text{S}/\text{cm}$	6850
Sulfat	DIN EN ISO 10304-1	mg/L	15,2
Nitrat	DIN EN ISO 10304-1	mg/L	58,3
Nickel	DIN EN ISO 11885	mg/L	2,23

Das Kondensat aus der Entnahmestelle nach dem Reaktor (Kühlfalle) hat einen pH-Wert von 7,2. Es liegt also keine Säure im Kondensat vor. Die hohe elektrische Leitfähigkeit von $6.850 \mu\text{S}/\text{cm}$ ist begründet durch den hohen Anteil an gelösten Salzen. Mögliche aus dem Kraftwerksprozess stammende Anionen und Kationen sind neben dem gemessenen Sulfat, Nitrat und Nickel z.B. Kalzium, Sulfit, Nitrit und Carbonate. Durch die in der Kühlfalle herrschenden Prozessbedingungen (leichter Überdruck und niedrige Temperaturen) besteht die Möglichkeit, dass sich CO_2 im Wasser als Carbonat löst.

Die Sulfatkonzentration der Probe nach dem Reaktor ist mit $15,2 \text{ mg}/\text{l}$ weitaus geringer als im Kondensat vor dem Reaktor, sodass davon ausgegangen werden kann, dass der SO_2 -Gehalt im Rauchgas hinter der Auskondensation des vorher mit Wasserdampf gesättigtem Rauchgases ebenfalls sehr gering ist.

Es wurde ein Nickelgehalt von $2,23 \text{ mg}/\text{l}$ gemessen (nach dem Reaktor). Dies begründet sich entweder auf ein Auswaschen von Nickel aus dem Katalysator während der Reaktion oder auf das Mitreißen von Abrieb von neu eingesetztem Katalysatormaterial mit einer geringen Betriebsdauer.

In zukünftigen Versuchsreihen, die mit der Versuchsanlage durchgeführt werden, sollte die Kondensatanalyse aus der Kühlfalle hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit (Bestimmung weiterer gelöster Salze) und des Nickelgehaltes weiterführend verifiziert werden.

7.3 Inbetriebnahme und Rückverstromung mit dem Wankelmotor-BHKW

Nach der erfolgreichen direkten Methanisierung des Kohlendioxidanteils aus einem Rauchgasstrom unter realen Bedingungen sollte in einem nächsten Schritt gezeigt werden, dass das produzierte Gasgemisch aus der MoMeC Anlage für eine Rückverstromung eingesetzt werden kann. Der in dem Prozess der direkten Methanisierung mitgeführte Stickstoffanteil aus dem Rauchgas führt im schlechtesten Fall zu einer Energiedichte des Produktgases von knapp $5 \text{ MJ}/\text{Nm}^3$. Bei einer Erhöhung des Kohlenstoffdioxidanteils im zu methanisierenden Abgas auf 100% kann schließlich eine Energiedichte von bis zu ca. $36 \text{ MJ}/\text{Nm}^3$ bei einem 100%igen Umsatz erreicht werden. Dies gilt für einen stöchiometrischen Betrieb.

Vorversuch

Auf der oben genannten Grundlage wurde in einem Vorversuch ein fertiges Gasgemisch mit einer Zusammensetzung entsprechend Tabelle 12 von der Firma *Linde* bezogen. Die Energiedichte der Testgasmischung liegt bei $7,47 \text{ MJ/Nm}^3$ und liegt damit in dem oberen Bereich der Schwachgase.

Tabelle 12 Testgaszusammensetzung für Vorversuche der Wankelmotorrückverstromung

Gas	Volumenanteil [%]
CO ₂	0,5
H ₂	52,3
N ₂	42,1
CH ₄	5,1

Das BHKW wurde in einem Drehzahlgesteuerten Modus betrieben, die Zielfrequenz lag bei 3000 min^{-1} . Als elektrische Last wurde ein Heizlüfter mit einem konstanten elektrischen Widerstand von 2,5 kW angeschlossen. Die Testgasmischung lag mit einem Druck von 6 bar an dem Hochleistungsdruckminderer an und wurde dort auf ca. 250 mbar Druckdifferenz zum Umgebungsdruck runter geregelt. Das vorher berechnete und in der Motorsteuerung eingestellte Massenverhältnis von Luft zu Testgasgemisch lag bei 3,6 : 1. Damit wäre unter idealen Bedingungen eine vollständige Verbrennung der H₂- und CH₄ Anteile im Testgasgemisch unter vollständiger Verwertung des Sauerstoffanteils in der Luft gewährleistet. D.h. bei dieser Einstellung wäre ein Lamdawert von 1 zu erwarten.

Nach einer schrittweisen Absenkung der LPG Zufuhr und der zugleich stattfindenden Erhöhung des Volumenstromes der Testgasmischung konnte ein stabiler Betrieb des BHKW mit 3000 min^{-1} erreicht werden. Der zugeführte Testgasvolumenstrom lag bei $17,38 \text{ Nm}^3/\text{h}$, einer Drosselklappenöffnung von 17% und einem durch die Lamdasonde gesteuerten Luftstrom von 32 kg/h . Die Sprunglamdasonde hat sich bei einem Wert < 1 eingestellt. D.h. es lag ein leicht *fettes Gemisch* mit weniger Sauerstoff als Brenngas vor.

Die in diesem Vorexperiment gewonnenen Daten der Strömungsverhältnisse bilden nun im folgenden die Grundlage für die systematischen Messreihen mit unterschiedlichen synthetisch hergestellten Produktgasgemischen.

Rückverstromung synthetischer Produktgasgemische

Dazu wurden verschiedene zu methanisierende Abgaszusammensetzungen mit unterschiedlichen theoretischen Umsatzraten als Basis für die Zusammensetzung der synthetischen Produktgasgemische angenommen.

Die Energiedichten reichen von 5 MJ/Nm^3 bis 36 MJ/Nm^3 und haben zum Teil bei gleichen Energiedichten unterschiedliche Gaszusammensetzungen. In Tabelle 13 sind die

Gaszusammensetzungen der Brenngase aufgeführt, wie sie bei verschiedenen Umsatzraten der Sabatier Reaktion von reinem Kohlendioxid produziert werden würden. Aufgelistet sind außerdem die Gasdichte, die für die Berechnung des notwendigen Massestromverhältnisses zwischen Brenngas und der Ansaugluft herangezogen wird. Des weiteren ist die Energiedichte, bzw. der Heizwert (der in diesem Fall mit dem Brennwert gleichzusetzen ist, da es sich um technische, also trockene, Gase handelt) aufgeführt, der in den Messwertdarstellungen als unabhängige Größe herangezogen wird.

Tabelle 13 Produktgaszusammensetzung auf Grundlage von sich verändernden Umsatzraten von reinem CO₂

Umsatz [%]	CH ₄ [%]	H ₂ [%]	CO ₂ [%]	Gasdichte [kg/m ³]	Heizwert [MJ/Nm ³]
100	100,00	0,00	0,00	0,71	35,88
95	79,17	16,67	4,17	0,66	30,20
90	64,29	28,57	7,14	0,62	26,15
85	53,13	37,50	9,38	0,59	23,11
80	44,44	44,44	11,11	0,57	20,74
70	31,82	54,55	13,64	0,54	17,30
60	23,08	61,54	15,38	0,52	14,92
50	16,67	66,67	16,67	0,50	13,17
40	11,76	70,59	17,65	0,49	11,83
30	7,89	73,68	18,42	0,48	10,78
20	4,76	76,19	19,05	0,47	9,92

In Tabelle 14 sind Produktgaszusammensetzungen aufgelistet, die sich auf Grundlage von der Methanisierung von kohlenstoffhaltigen Abgasen ergeben. Hier ist die Datengrundlage für vier Messreihen zu sehen. Dies sind je zwei Messreihen zu einerseits einer Kohlenstoffdioxidvariation, die C-Reihen, und andererseits einer Stickstoffvariation, die N-Reihen.

Tabelle 14 Produktgaszusammensetzung von vier Messreihen. Je zwei Messreihen mit Kohlenstoffdioxidvariation (C-Reihe) und Stickstoffvariation (N-Reihe). Zeichenerklärung der Eduktgas Bezeichnungen: U:Umsatz, C: Kohlenstoffanteil, N Stickstoffanteil, die darauf folgenden Zahl entspricht einer Prozentangabe

Eduktgas	CH ₄	H ₂	CO ₂	N ₂	Gasdichte	Heizwert
	[%]	[%]	[%]	[%]	[kg/Nm ³]	[MJ/Nm ³]
C-Reihe1						
U80 C35N65	21,88	21,88	5,47	50,78	0,92	10,21
U80 C30N70	19,35	19,35	4,84	56,45	0,96	9,03
U80 C25N75	16,67	16,67	4,17	62,5	1,00	7,78

Eduktgas	CH ₄	H ₂	CO ₂	N ₂	Gasdichte	Heizwert
	[%]	[%]	[%]	[%]	[kg/Nm ³]	[MJ/Nm ³]
U80 C20N80	13,79	13,79	3,45	68,97	1,04	6,44
U80 C15M85	10,71	10,71	2,68	75,89	1,09	5
C-Reihe2						
U100 C15	15	0	0	85	1,17	5,38
N-Reihe1						
U80 C15	44,5	44,5	11,13	0	0,57	20,72
	33,8	33,8	8,45	24,04	0,74	15,77
	30,18	30,18	7,54	32,19	0,79	14,09
	27,25	27,25	6,81	38,76	0,84	12,69
	24,85	24,85	6,21	44,17	0,87	11,57
	22,83	22,83	5,71	48,7	0,90	10,64
	21,12	21,12	5,28	52,55	0,93	9,85
	19,64	19,64	4,91	55,87	0,95	9,15
	18,36	18,36	4,59	58,75	0,97	8,54
	17,23	17,23	4,31	61,27	0,99	8,03
	16,24	16,24	4,06	63,51	1,00	7,56
	15,35	15,35	3,84	65,5	1,02	7,14
	14,56	14,56	3,64	67,29	1,03	6,77
	13,84	13,84	3,46	68,9	1,04	6,44
	13,19	13,19	3,3	70,36	1,05	6,16
	12,6	12,6	3,15	71,68	1,06	5,88
	12,06	12,06	3,02	72,9	1,07	5,6
	11,56	11,56	2,89	74,01	1,07	5,41
	11,11	11,11	2,78	75,04	1,08	5,18
	10,69	10,69	2,67	75,99	1,09	4,99
N-Reihe2						
U90 C15	64,28	28,57	7,14	0	0,62	26,15
	35,77	15,9	3,97	44,35	0,90	14,55
	29,28	13,01	3,25	54,45	0,96	11,92
	24,78	11,01	2,75	61,44	1,01	10,06

Eduktgas	CH ₄	H ₂	CO ₂	N ₂	Gasdichte	Heizwert
	[%]	[%]	[%]	[%]	[kg/Nm ³]	[MJ/Nm ³]
	21,48	9,55	2,39	66,58	1,04	8,74
	18,96	8,43	2,11	70,51	1,06	7,72
	16,97	7,54	1,89	73,61	1,08	6,91
	15,35	6,82	1,71	76,12	1,10	6,26
	14,65	6,51	1,63	77,2	1,11	5,98

Wie auch schon bei dem Vorversuch war das Ziel, für jede synthetische Produktgaszusammensetzung ein stabiles Motorverhalten bei ausgeschalteter LPG Zufuhr einzustellen. Die elektrische Last wurde auf 5 kW gesetzt und wieder wurde ein Drehzahlgesteuerter Modus gefahren, bei dem die konstante Drehzahl entsprechend der Netzfrequenz bei 3000 min⁻¹, oder auch 50 Hz liegt.

Abb. 68 gibt eine Zusammenfassung der Versuche wieder. Es wurde der Gesamtfluss in Abhängigkeit der Energiedichte für alle Produktgasgemische in einem Diagramm dargestellt. Der Gesamtfluss ergibt sich für jede Messung in dem Punkt, wenn der Motor ein stabiles und subjektiv ruhiges Laufverhalten aufwies. Die Sprunglamdasonde hat sich hier um einen Wert von 1 eingestellt. Die Drosselöffnung vergrößert sich kontinuierlich bei kleiner werdender Energiedichte bis maximal 30%. Die angesaugt Gasmenge wird dadurch begrenzt, wobei die für die Verbrennung nötige Luftmenge in einem Rahmen von ca. 40 kg/h +/- 2 kg/h nahezu konstant bleibt.

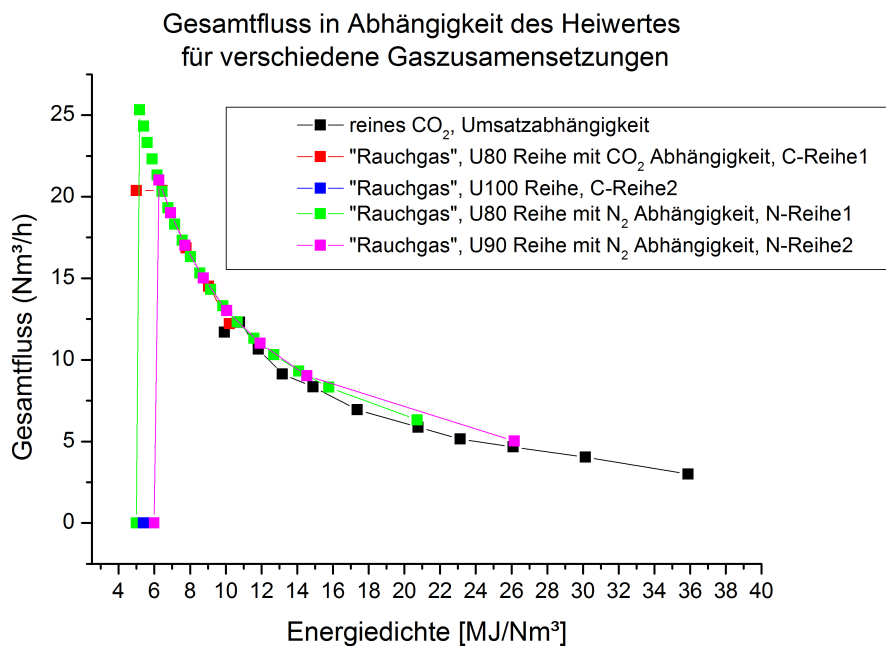


Abb. 68 Darstellung der Rückverstromungsversuche mit dem Wankelmotor BHKW, die mit verschiedenen, synthetischen Produktgaszusammensetzungen durchgeführt wurden. Grundlage der Gaszusammensetzungen sind in Tabelle 13 und Tabelle 14 dargestellt.

Es ist insgesamt gut zu sehen, dass die Messreihen, also unabhängig von der Gaszusammensetzung, ein stabiles Motorverhalten bis ca. 5 MJ/Nm³ aufweisen.

Bei genauerer Betrachtung der Mindestvoraussetzung für ein stabiles Laufverhalten zeigt sich jedoch, dass bei gleicher Energiedichte diejenigen Gaszusammensetzungen mit einem höheren Wasserstoffanteil auch unter der 5 MJ/Nm³ Marke betrieben werden können. Bei z.B. der U100 C-Reihe², was einer Gasmischung ohne Wasserstoffanteil entspricht, zeigt sich keine Möglichkeit den Motor am Laufen zu halten. Da eine übliche Rauchgaszusammensetzung ca. 15% CO₂ enthält, wurde diese Messreihe schon an diesem Punkt beendet.

8 Ergebnisdiskussion

8.1 Selbstregulierte CO₂ Methanisierung im Technikumsmaßstab

8.1.1 ... von reinem Kohlenstoffdioxid

Bei der Variation der untersuchten abhängigen Parameter Druck, Temperatur (Reaktorgeometrie), Durchfluss und Katalysatormenge wird immer eine maximale Temperatur von ca. 600 °C erreicht. Die Stufenweise Erhöhung der Temperatur, die sich asymptotisch dem Maximum von Segment zu Segment nähert, stellt diese Grenze anschaulich dar.

Niedrigere Temperaturen werden dementsprechend durch geringeren Druck, durch Kühlung (geeignete Reaktorgeometrie bzw. passive Kühlung), durch kleinere Durchflüsse und durch weniger Katalysatormaterial hervorgerufen. All diese Eigenschaften nehmen Einfluss auf den Umsatz, wobei die Ursache sich jeweils unterscheidet, die Wirkung jedoch immer die gleiche ist.

Bei der exothermen Sabatier-Reaktion sorgt eine erhöhte Temperatur entsprechend der Thermodynamik für eine verminderte Methanproduktion, was sich in einer verminderten chemischen Gleichgewichtskonstante widerspiegelt und somit einen geringen Umsatz zur Folge hat. Bei geringerem Umsatz sinkt wiederum die frei werdende Wärme, wodurch sich insgesamt ein Gleichgewicht zwischen Umsatz und Temperatur einstellt.

Bei der Erhöhung des Drucks wird die Reaktionsseite mit dem geringeren Volumenbedarf favorisiert. Eine Druckerhöhung sorgt somit für eine größere Gleichgewichtskonstante und damit für eine erhöhte Methanproduktion. Auch hier zeigt sich, dass eine maximale Temperatur von ca. 600 °C erreicht wird. Auch bei einer weiteren Druckerhöhung wäre eine signifikant höhere Temperatur nicht zu erwarten, da schon bei fünf bar am Rückdruckventil der Umsatz bei 98% liegt.

Die beiden Parameter Durchfluss, bzw. Raumgeschwindigkeit, sowie die Katalysatormenge können als indirekte und gleichzeitig als komplementäre Einflussfaktoren betrachtet werden. Bei der Erhöhung der Raumgeschwindigkeit, also der Verkürzung der Verweilzeit, steht dem Katalysator eine immer geringere Zeit für die gesamte Prozesskette zur Verfügung, wozu neben dem katalytischen Mechanismus auch die Film- und Porendiffusion auf und im Trägermaterial zählt. Wenn also die Verweilzeit nur noch einem Bruchteil der Zeit des Durchlaufens der gesamten Prozesskette entspricht und somit mehr Reaktandenpaare in einer Zeiteinheit vorhanden sind als aktive Zentren erreichbar sind, ist dies gleichbedeutend mit der Verringerung des Katalysatormaterials im gleichen Reaktorvolumen. Ein Teil der Eduktgase verlässt den Reaktor wieder, ohne reagiert zu haben. Somit beeinflussen Katalysatormenge und Durchflussmenge indirekt die Temperatur, da so ein Teil der Reaktionswärme der exothermen Reaktion ausbleibt.

Insgesamt zeigt die Sabatier-Reaktion mit reinem CO₂ als Edukt in einem Röhrenreaktor eine selbstregulierende Wirkung, die sich bei den hier verwendeten Reaktormaßen mit einem Gesamtvolumen von 30 dm³ und dem gewünschten Durchfluss bei einer Raumgeschwindigkeit von 833 h⁻¹ mit einer maximalen Temperatur von ca. 600 °C selbst limitiert. In dieser Konfiguration der aufgebauten Technikumsanlage lässt sich ein Durchsatz von bis zu ca. 235 kg Kohlenstoffdioxid pro Tag erreichen, womit bei einem Umsatz von ca. 80% knapp 100 Nm³/Tag

Methan erzeugt werden können. Dies entspricht einer kontinuierlichen verfügbaren Heizleistung von ca. 40 kW.

8.1.2 ... mit synthetischem Rauchgas

Mit der bis hier gezeigten Funktionalität und Einsetzbarkeit der Technikumsanlage für die katalytische Wandlung von Kohlenstoffdioxid konnte nun der nächste Schritt in Richtung einer direkten Aufbereitung des CO_2 aus Rauchgas gegangen werden. Dazu wurde der apparative Aufbau für synthetisches Rauchgas erweitert und die in Kapitel 7.2.2 dargestellten Messreihen durchgeführt.

Als eine der wichtigsten Messreihen für den Erfolg der direkten und selbstregulierten Methanisierung aus dem Rauchgas ist die Abhängigkeit der Temperaturentwicklung im Reaktor vom Sauerstoffgehalt zu betrachten. Aus diesem Grund ist die Graphik der Abb. 69 noch einmal dargestellt. Hier ist der gesamte Zusammenhang des Einflusses der zusätzlichen Bestandteile im Rauchgas im Vergleich zum reinen CO_2 abzulesen. Zum Einen der stark kühlende Effekt des Stickstoffes als Hauptbestandteil des Rauchgases. Es wird deutlich, dass die frei werdende Wärme der exothermen Sabatier-Reaktion bei einem reinem CO_2/N_2 Gemisch ohne Sauerstoff im Verhältnis von 1:5 nicht ausreicht, um den Methanisierungsprozess ohne äußere Einwirkung am Laufen zu halten. Die Temperatur sinkt schnell auf unter $300\text{ }^\circ\text{C}$, wodurch die Aktivierung der Sabatierreaktion nicht mehr im ausreichenden Maße gewährleistet ist.

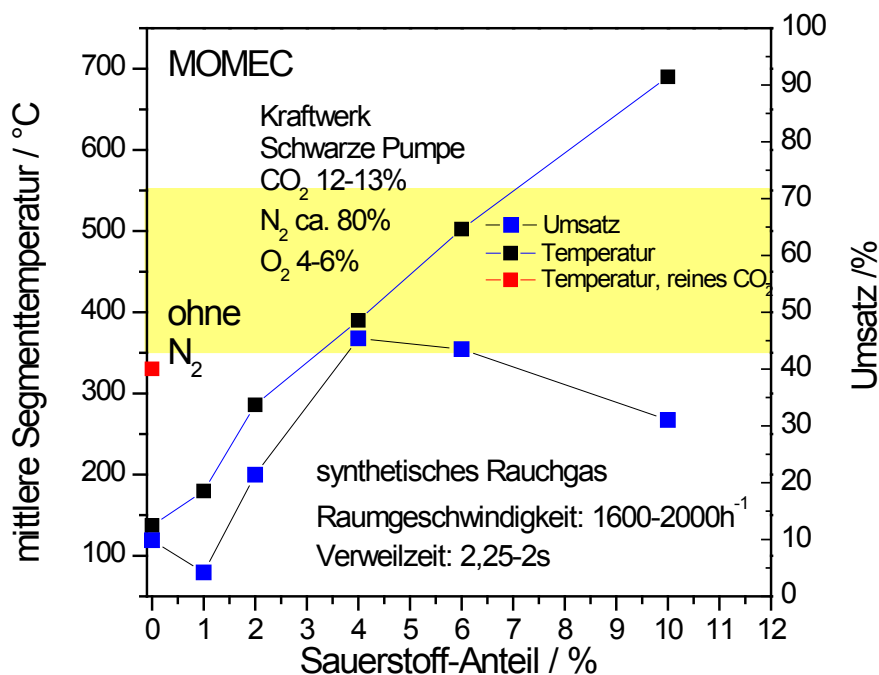


Abb. 69 Mittlere Segmenttemperatur und Umsatz als Funktion des zugemischten Sauerstoffes bei einem konstanten Fluss von synthetischem Rauchgas von $15\text{ Nm}^3/\text{h}$. Der markierte Bereich von $350\text{ }^\circ\text{C}$ bis $550\text{ }^\circ\text{C}$ ist der Bereich, in welchem zu erwarten ist, dass die Katalyse über längere Zeiten stabil bleibt. Zur Veranschaulichung des N_2 -Kühleffektes im Rauchgas ist der Messwert für die Methanisierung mit reinem CO_2 (ohne N_2) dargestellt.

Erst die Zugabe von Sauerstoff und der damit einhergehenden stark exothermen Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion zu Wasser wirkt als integrierte Heizung und bringt auch die Sabatier-Reaktion wieder in Gang. Ab einem Sauerstoffgehalt von mindestens 3 - 4% bis maximal ca. 8% im synthetischen Rauchgasgemisch läuft die parallel stattfindende Sabatier-Reaktion in einem geeigneten Temperaturfenster zwischen 350 bis 550 °C, wo auch der Umsatz maximal wird.

Ein zu hoher Sauerstoffanteil wirkt sich letztlich in zweierlei Hinsicht schlecht auf die Sabatierreaktion aus. Ein weiterer Temperatureintrag verschiebt das Reaktionsgleichgewicht der Sabatier-Reaktion immer weiter zur Eduktseite, was eine Verschlechterung des Umsatzes bedeutet. Die untere Temperaturgrenzen von ca. 300 °C wird also durch zu wenig Sauerstoff unterschritten und bringt die Sabatier-Reaktion zum Erliegen und auf der anderen Seite schießt die Temperatur bei zu viel Sauerstoff über die obere Grenze von 600 °C hinaus und bringt auch so die Reaktion zum Stillstand.

Darüber hinaus verbraucht die Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion über den notwendigen Temperatureintrag den auch für die Sabatier-Reaktion wichtigen Wasserstoff und verschiebt auch damit das Reaktionsgleichgewicht weiter in Richtung der Edukte, oder es muss, wie in den hier durchgeführten Experimenten geschehen ist, zusätzlicher Wasserstoff beigelegt werden.

Als einen weiteren negativen Einfluss der Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion in Bezug zur Sabatier-Reaktion muss das entstehende Wasser genannt werden. Der zusätzliche Wassereintrag im Reaktor bedeutet eine Erhöhung eines Teilprodukts der Sabatierreaktion, wodurch ebenfalls das Gleichgewicht weiter zur Eduktseite verschoben wird, was sich dementsprechend negativ auf die Methanproduktion auswirkt.

Als letzten Diskussionspunkt lässt sich im Rahmen der synthetischen Rauchgaszusammensetzungen noch konstatieren, dass sich beliebige CO₂ Anteile im Eduktgasgemisch in einem Methanisierungsprozess umsetzen lassen. Um dabei einen selbstregulierten und selbsterhaltenen Prozess zu gewährleisten muss der Sauerstoffgehalt dem Kohlenstoffdioxidgehalt angepasst, bzw. die entsprechende Abgasquellen auf ihre Eignung hin überprüft werden. Ein höherer CO₂ Anteil als im Kohlekraftwerkrauchgas von ca. 12% bedarf immer einen geringeren O₂ Anteil als 6% bis hin zu keinem Zusatz bei reinem CO₂.

8.1.3 ... am Kraftwerk mit realem Rauchgas

Um die endgültige Funktionalität der Technikumsanlage beurteilen zu können, wurden nach der erfolgreichen Inbetriebnahme des MoMeC mit synthetischen Gasen, zwei Messkampagnen am Braunkohlekraftwerk Schwarze Pumpe mit realem Rauchgas innerhalb des laufenden Kraftwerkprozesses durchgeführt. Die Aufstellung der Anlage vor Ort und der Anschluss im Prozesskreislauf konnte, ohne Einschränkungen im Betriebsablauf hinnehmen zu müssen, durchgeführt werden. Der entwickelte Versuchsaufbau mit dem Konzept der direkten Rauchgasmethanisierung konnte somit als "Black Box" innerhalb des Kraftwerksystems dargestellt werden. Der Einsatz der Anlage ist somit unabhängig vom Standort gewährleistet und wäre technisch überall nachrüstbar.

Die wichtigste Frage für einen einfachen, selbstregulierten und - erhaltenen Einsatz der Methanisierung unter realen Bedingungen war somit die Temperaturentwicklung des Reaktors unter Einfluss des Restsauerstoffgehalts im Rauchgas. Die Sauerstoffmenge belief sich

entsprechend unseren Messungen auf 4 - 6 Vol% im Rauchgas. Diese wurde durch zusätzlichen Wasserstoff in der Stoffmengenbilanz für die Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion ausgeglichen.

Auch am Kraftwerk zeigt sich eine maximale Reaktortemperatur von ca. 600 °C, bei der sich die Reaktionen einpendeln und die Methanisierung selbsterhaltend weiterläuft. Dafür ist eine Anpassungsphase von ca. 80 Minuten notwendig, in der sich die Reaktortemperatur über alle Segmente hinweg langsam angleicht. Währenddessen fällt der Umsatz von 80 auf 60%. Hier zeigt sich ein Spielraum, der gut durch eine Variation der Reaktorgeometrie ausgenutzt werden kann, um nach wie vor lediglich die passive Kühlung einzusetzen. Durch z.B. eine Vergrößerung der Oberfläche im Vergleich zum Reaktorvolumen und die Nutzung von Kühlrippen kann eine Steigerung des Umsatzes leicht ohne die Integration einer aktiven Kühlung erreicht werden. Die Selbsterhaltung der Reaktion würde dadurch nicht beeinflusst werden, da nicht in den Stoffmengenstrom und dessen Verhältnisse eingegriffen würde.

In der Temperaturverteilung ist trotz Angleichung im Gleichgewicht ein Maximum innerhalb des Reaktors zu erkennen. Dieses Maximum verschiebt sich vom Reaktoreintritt jeweils mit Erhöhung des Durchflusses, bis es bei Erreichen des maximalen Durchflusses bei einer Raumgeschwindigkeit von 1666 h^{-1} in der Mitte des Reaktors im Segment Drei deutlich lokalisiert ist. Es stellt sich insgesamt ein Gleichgewicht ein zwischen den Hauptenergieeinträgen der exothermen Reaktionen der Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion und der Sabatier-Reaktion, sowie den Energiesenken durch Wärmeleitung nach außen und Wärmeabstrahlung und der Wärmekonvektion der durchfließenden Gase. Bei der Wärmekonvektion ist vor allem der Massenstrom des mitbewegten Stickstoffes aus dem Rauchgas zu beachten.

Die sehr spontan ablaufende Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion, die eine Zündtemperatur von 560 °C aufweist [59], trägt gerade im Reaktoreintritt zu einem großen Wärmeeintrag bei. In weiteren Experimenten konnte gezeigt werden, dass die Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion nicht schon vor dem Eintritt in den Reaktor stattfindet, sondern ebenfalls erst im vorgeheiztem Reaktor reagiert. Die Vorheizung ist auf eine Temperatur von 350 °C im äußeren Drittel des Reaktors eingestellt. D.h. es können lokal ausreichende Temperaturen im Gehäusebereich des Reaktors auftreten, wo sich die Wärmequelle der Vorheizung befindet, die für einen Start der Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion genügen. Im ersten Teil des Reaktors verbraucht sich also schon der gesamte Sauerstoff und entzieht somit auch der Sabatier-Reaktion hier einen Teil des Wasserstoffes. Außerdem sorgt dieser Bereich dafür, dass das Kohlenstoffdioxid und der Wasserstoff, sowie die Umgebung die nötige Temperatur für die Sabatier-Reaktion aufweisen und gleicht somit einen zu hohen Abtransport von Wärme durch den Stickstoff aus.

Die addierte Wärmezufuhr setzt sich entsprechend den beiden relevanten Reaktionen aus deren Reaktionsenthalpien zusammen. Diese beiden Teile unterscheiden sich jedoch im Ort der Energieabgabe. Die Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion reagiert, wie oben beschrieben, im ersten Teil des Reaktors, die Sabatier-Reaktion jedoch verteilt sich gleichmäßiger über den gesamten Reaktor hinweg, in Abhängigkeit des verfügbaren Katalysators und der lokalen Temperaturen.

Für eine qualitative Abschätzung des Wärmeeintrags muss vorerst eine genauere Betrachtung der Umsätze erfolgen. Hier hat sich gezeigt, dass die beiden Gasanalytikverfahren des IR-Spektrometers und des Massenspektrometers systematisch unterschiedliche Ergebnisse liefern. Die Massenspektrometerwerte sind prinzipiell höher als die IR-Werte. Dazu wurde ein Vergleich der Messwerte der für die verschiedenen Messkampagnen mit zwei verschiedenen Berechnungsmethoden für theoretische temperaturabhängige Umsätze der Sabatier-Reaktion nach Rachow und Gao et al [49], [60] durchgeführt. Dabei wurden die dort jeweils berechneten

Umsatzfunktionen mit einer polygonischen Funktion angefittet, um dann mit dieser Funktion die theoretischen Umsätze jeweils in Abhängigkeit der durchschnittlichen Segmenttemperaturen, die zu bestimmten gemessenen Raumgeschwindigkeiten gehören, zu berechnen. Die Ergebnisse sind in Abb. 70 - Abb. 72 dargestellt. Es sind jeweils die Umsätze in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeiten vom durchgeführten Experiment von Abb. 49, Abb. 57 und Abb. 63 dargestellt.

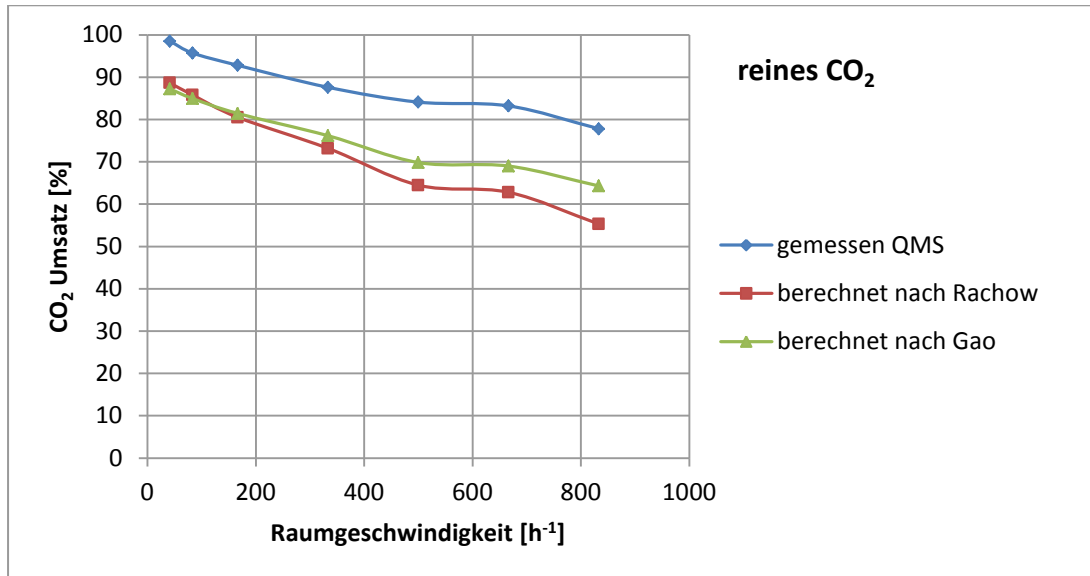


Abb. 70 Gemessene und berechnete CO₂ Umsätze in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit für reines CO₂ entsprechend dem Versuch von Abb. 49. Dargestellt sind die gemessenen Umsätze mit dem Massenspektrometer und die Umsätze nach zwei Berechnungsmethoden entsprechend [49] und [60]

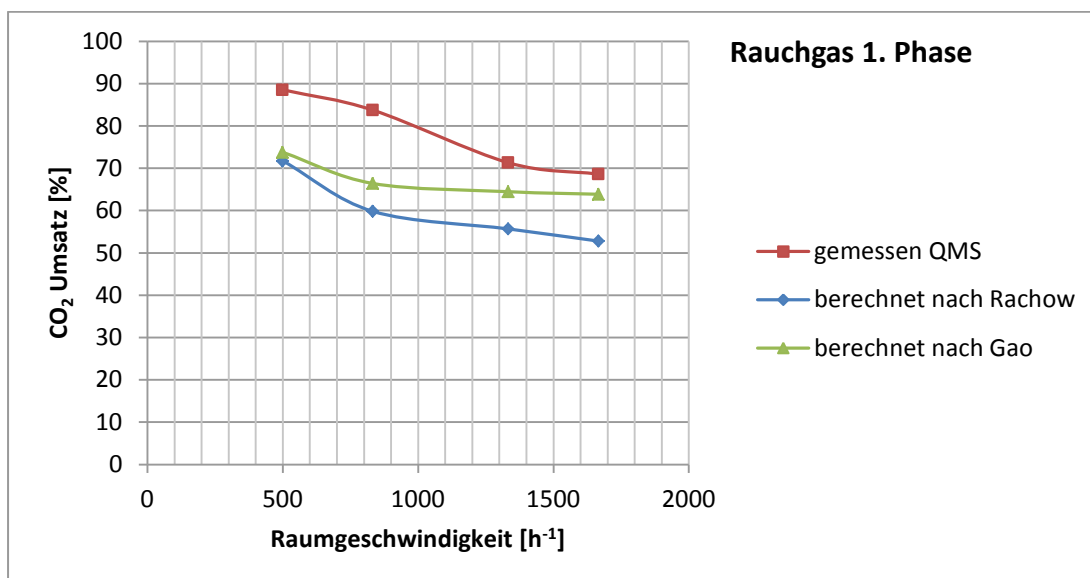


Abb. 71 Gemessene und berechnete CO₂ Umsätze in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit für reales Rauchgas entsprechend dem Versuch von Abb. 57 aus der ersten Kraftwerksphase. Dargestellt sind die gemessenen Umsätze mit dem Massenspektrometer und die Umsätze nach zwei Berechnungsmethoden entsprechend [49] und [60]

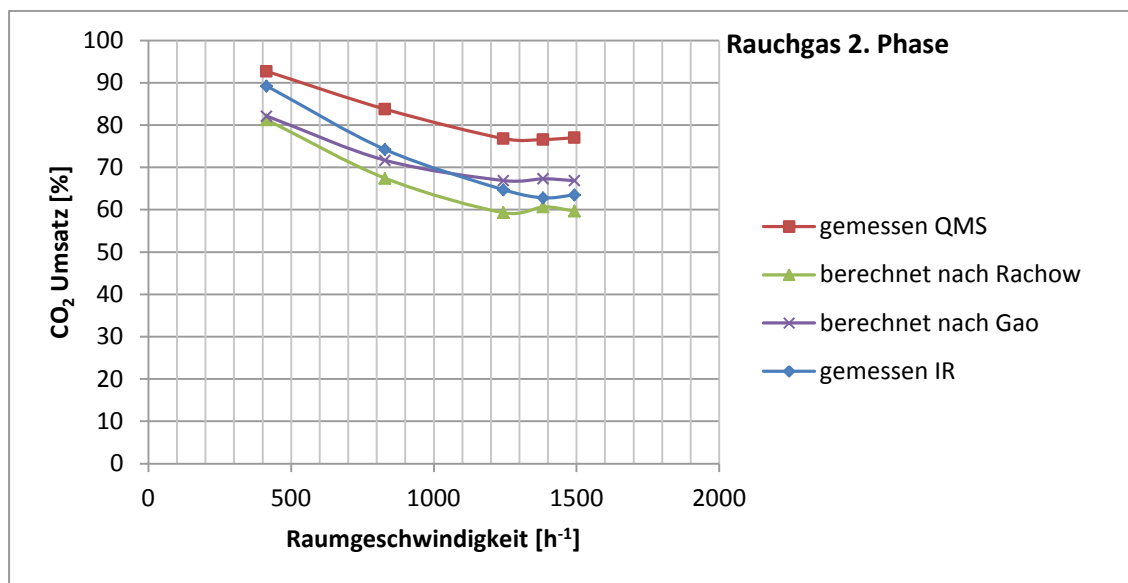


Abb. 72 Gemessene und berechnete CO_2 Umsätze in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit für reales Rauchgas entsprechend dem Versuch von Abb. 63 aus der zweite Kraftwerksphase. Dargestellt sind die gemessenen Umsätze mit dem Massenspektrometer und dem IR Spektrometer und die Umsätze nach zwei Berechnungsmethoden entsprechend [49] und [60]

Allgemein zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Verläufe, jedoch immer mit einer tendenziell ähnlichen Abweichung von ca. 10 - 15 Prozentpunkten zwischen den Messungen des Massenspektrometers und den Berechnungen nach Gao. Für alle drei Fälle zeigt sich, dass für niedrigere Raumgeschwindigkeiten, also geringere Temperaturen, die Tendenz nach Rachow einen steileren Verlauf aufweist als die Berechnungen nach Gao und die Messungen.

Betrachtet man das Berechnungsverfahren für die Bestimmung der Gaskonzentrationen mittels des Massenspektrometers nach Städter [55], dem entsprechend die hier gemessenen Konzentrationen dargestellt wurden, muss angemerkt werden, dass nur mittels zwei gemessener Konzentrationen für je ein Gas auf eine lineare Nachweisempfindlichkeit über den gesamten Druckbereich des jeweiligen Gases geschlossen wurde. Dies müsste im Detail überprüft werden.

Bei der Betrachtung des gesamten Wärmeeintrages bewirkt einen Unterschied von 15 Prozentpunkten im Umsatz einen Unterschied von unter 7% im Wärmeeintrag. Diese Abweichung bewegt sich innerhalb der in den Experimenten bei den Temperaturmessungen aufgetretenen Schwankungen und wird somit im Folgenden vernachlässigt. Deshalb werden im Folgenden außerdem nur noch die Umsatzwerte des Massenspektrometers für die Diskussion verwendet, da diese durchgehend für alle Messungen zur Verfügung stehen.

Es ergibt sich somit ein Gesamtwärmeeintrag für den höchsten Gasdurchfluss der Experimente, die in Abb. 63 dargestellt sind, von ca. 14,4 kW, davon entfallen 9,7 kW auf die Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion und 4,7 kW auf die Sabatier-Reaktion. Dem gegenüber steht der Abtransport einer Wärmeleistung durch den Massenstrom der Produktgase, also den Wärmetransport durch Konvektion, bei einer Temperatur von 530 °C, was der Durchschnittstemperatur des Reaktors bei einem Rauchgasdurchfluss von 27 Nm³/h mit stöchiometrischer Wasserstoffzugabe entspricht, von ca. 8,5 kW, wobei knapp die Hälfte davon auf den Stickstoff entfällt. Dadurch wird deutlich, dass allein schon durch den konvektiven Wärmeverlust die eingebrachte Wärmeenergie durch die Sabatier-Reaktion mehr als

aufgebraucht wird. Der Stickstoff allein transportiert die exotherme Wärmeenergie der Sabatier-Reaktion fast ab. Hier wird also nochmal der wichtige Zusammenhang der zusätzlichen Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion bei der Rauchgasmethanisierung deutlich.

Hinzu kommen noch die Anteile der Wärmeabstrahlung des Reaktors und der Wärmeleitung. Für beide Anteile wären aber noch genauere Materialkonstanten notwendig, wie die Wärmekapazität der Gesamtanlage, die Wärmeübergangskoeffizienten und -durchgangskoeffizienten der Katalysatorschüttung, sowie des Reaktorgehäuses, oder der Emissionsgrad der Reaktoraußenfläche. Auf diese Einzelheiten soll an dieser Stelle aber nicht weiter eingegangen werden.

Es wird jedoch insgesamt deutlich, dass das hier bestehende System aus den beteiligten Reaktionen keinen trivialen Wärmehaushalt darstellt. Es liegt ein sich überlagerndes und beeinflussendes System vor, bei dem die beteiligten Reaktionen einmal katalytisch und einmal thermisch aktiviert werden. Desweiteren konkurrieren beide Reaktionen teilweise um die gleichen Edukte (Wasserstoff) und weisen teilweise gleiche Produkte (Wasser) auf. Für eine genaue Erklärung der Temperaturprofile und somit auch des Umsatzes bedarf es weiterer Untersuchungen. Nur dadurch können weitere Optimierungspotentiale bewertet und schließlich genutzt werden.

8.2 Rückverstromung / Nutzung von methanisiertem Rauchgas

Die entscheidende Problematik für die Rückverstromung des Produktgases aus der stöchiometrischen Methanisierung von Rauchgas besteht in der niedrigen Energiedichte, wie in den Messergebnissen aus Kapitel 7.2 gezeigt ist. Die Energiedichte bewegt sich je Umsatzrate bei Rauchgas mit einem Anteil von 15% CO₂ in einem Intervall von knapp unter bis knapp über 5 MJ/Nm³. Es entsteht also ein Gas, dass zu den sogenannten Schwachgasen gezählt wird. Daraus ergeben sich bestimmte Voraussetzungen für ein Rückverstromungs- und Nutzungskonzept.

Ein mögliches Szenario für eine Nutzung besteht entsprechend den Messergebnissen von Kapitel 7.3 bei der Verwendung eines Wankelmotors, welcher in einem BHKW integriert ist. Es wurde gezeigt, dass mit diesem System eine große Bandbreite von Brenngasen verwendet werden kann. Es bietet sich somit ein flexibler Einsatz eines Wankel-BHKWs an, der unabhängig von der Rauchgaszusammensetzung betrieben werden kann und dabei auch mit kurzfristigen Schwankungen im Produktgas zurechtkommt.

Die durchgeführten Experimente der Rückverstromung sind als abschließendes "Proof of Concept" der Gesamtanlage zu betrachten. Es ist gezeigt worden, dass die Prozesskette vom Rauchgas eines konventionellen Kohlekraftwerks über die direkte Methanisierung des Kohlenstoffdioxidanteils im Rauchgas mit einem einfachen sich selbsterhaltenden Verfahren bis hin zur Nutzung des aufbereiteten Abgases mit bestehenden Technologien realisierbar ist. D.h., dass eine technologische Integration des gezeigten Verfahrens in die bestehende Infrastruktur, die noch immer größtenteils mit einer konventionellen fossilen Stromerzeugung gespeist wird, einfach möglich ist. Diese Integration ist sowohl in einem dezentralisierten Szenario vorstellbar, wo eine Rückverstromung mit Mikro- und Mini-BHKW Anlagen umsetzbar wäre und somit neben der Energiewende auch für die Wärmewende sinnvoll ist. Andererseits kann diese Technologie

auch im Großkraftwerk eingesetzt werden. Hier stünden für eine Rückverstromung Gasturbinen, bzw. Gas-und-Dampfturbinen, oder für eine thermische Nutzung Schwachgas-Brenner zur Verfügung, wie sie auch im konventionellen Industriebetrieb eingesetzt werden.

Ein großer Vorteil der hier vorgestellten Technologie besteht in dem Vermögen zu einem Transformationsprozess der Energieversorgung beizutragen. Durch die Variabilität der Technologie, sowohl auf der Seite der Methanerzeugung als auch auf der Seite der Produktgasnutzung, ist sie in allen Phasen der Energiewende einsetzbar, vom jetzigen Zeitpunkt bis hin zu einer 100% erneuerbaren Energieversorgung. Dies spiegelt sich darin wieder, dass die CO₂ Methanisierung zum einen eine Langzeitenergiespeichertechnologie darstellt und somit notwendig für die Energiewende ist, und zum anderen eine Technologie für den Einsatz zur Reduzierung der CO₂ Emissionen bietet, da sie in einem geschlossenen Stoffkreislauf darstellbar ist. Neben der intuitiven und logischen Nutzung der Methanerzeugung als Energiespeicher, könnte die Technologie auch für Energieeinsparmaßnahmen im Kohlekraftwerk (siehe Aussichten, Kapitel 9.2) eingesetzt werden und kann somit auch als Übergangstechnologie bezeichnet werden. Darüber hinaus werden auch in einer postfossilen Ära kohlenstoffdioxidhaltige Abgase vorhanden sein, wie sie z.B. in der Zementindustrie vorzufinden sind. Hier hätte die Rauchgasmethanisierung ein sogar noch größeres Potential, da im Zementwerk höhere CO₂ Gehalte im Rauchgas vorliegen. Im Zementwerk sind 20 - 35% CO₂ Anteil im Rauchgas vorzufinden, je nach eingesetztem Brennstoff. Außerdem ist z.B. in einem 100%EE Szenario der Einsatz in einem Gaskraftwerk, das im Oxyfuel Modus mit Elektrolysesauerstoff und regenerativen Methan betrieben wird, als Grundlastversorgung gut denkbar.

Es zeigt sich also insgesamt ein breites Spektrum an Einsatzmöglichkeiten und ein großes Potential, um der Energiewende und der Umsetzung der Ziele aus dem Pariser Klimagipfel zum Erfolg zu verhelfen.

8.3 Probleme / Störanfälligkeiten

Als größtes Problem während der Messungen am Kraftwerk kann die Rauchgasbereitstellung selbst betrachtet werden. Die Kombination aus wasserdampfgesättigtem Rauchgas mit geringen Anteilen von Schwefeloxiden ergibt ein technisch schwer händelbares Gasgemisch.

Damit das Rauchgas für die Methanisierung genutzt werden kann, muss dieses vorher aus dem mit leichtem Unterdruck betriebenen Reingaskanal heraus abgekühlt und komprimiert werden. Dabei bildet sich schweflige Säure, was sich in dem stark sauren pH Wert von 3 des Kondensats hinter dem Kompressor in dem Kältetrockner gezeigt hat. Die Konsequenz war ein mitgenommener Kompressor mit, nach einer Woche Betrieb, durchgeätzten Leitungen, siehe Abb. 73. Die gute Seite dieses Problems war, dass somit der Restgehalt an SO_x aus dem Rauchgas soweit reduziert wurde, dass innerhalb der Messzeit keine Desaktivierung des Katalysator zu verzeichnen war.

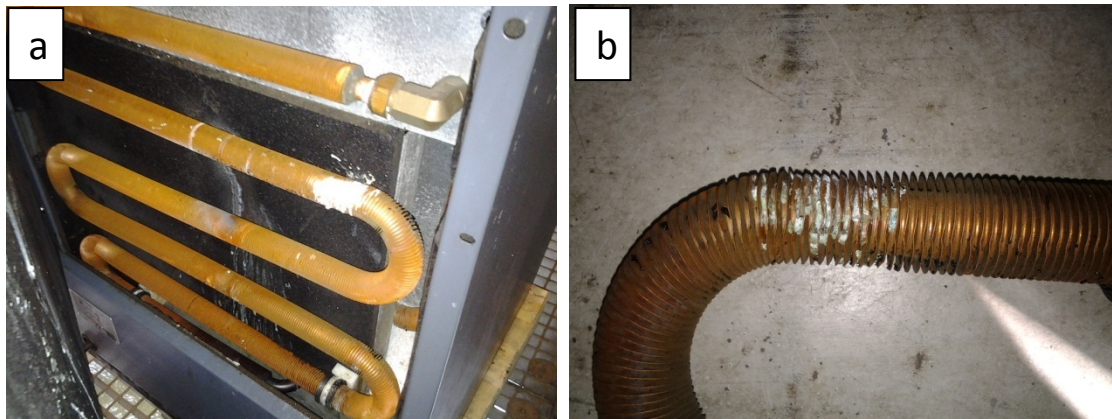


Abb. 73 a) Rauchgaskompressor mit Blick auf die Hinterseite, Ausführung Scrollkompressor, ölfrei. Die hellen Stellen zeigen durch die schweflige Säure durchgeätzte Leitungen. b) Detailansicht

In der Ausführung eines ölfreien Scrollkompressors war die Schwierigkeit ein entsprechendes Leistungsvermögen zu bekommen. Die gewünschte Fördermenge von $30 \text{ Nm}^3/\text{h}$ bei bis zu 10 bar war dabei nicht mit einer einstufigen Ausführung möglich. Andererseits jedoch war es nicht möglich größere Geräte an den entsprechende Reingasleitungsflansch, aus dem das Rauchgas entnommen wurde, zu transportieren, weil diese händisch an den Ort gebracht werden mussten.

Der ölgeschmierte Schraubenkompressor, der im weiteren Verlauf als Alternative eingesetzt wurde, hatte zwar eine größere Förderleistung, jedoch wurde der Betrieb der gesamten Anlage in einem regelmäßigen Takt von mehreren Stunden wegen eines nötigen Ölwechsels unterbrochen. Der hohe Wasseranteil im wasserdampfgesättigten Rauchgas wurde trotz der installierten Zyklonabscheider nicht komplett herausgefiltert. Dadurch sind in kurzen Abständen schädliche Wasser-Öl-Emulsionen entstanden, die die Schmierung des Kompressors zunichte gemacht haben. Eine zukünftige Alternative zu den hier aufgeführten und evaluierten Ausführungen könnte eine mehrstufige Scrollpumpe darstellen, wo durch Säure stark belastete Bauteile in korrosionsarmen Kunststoffen ausgeführt sind.

Ein weiterer Bestandteil des Rauchgasentnahmesystems stellt die Entnahmelanze dar. Diese ist nach ihrem ersten Einsatz im Reingaskanal auf Abb. 74 zu sehen.

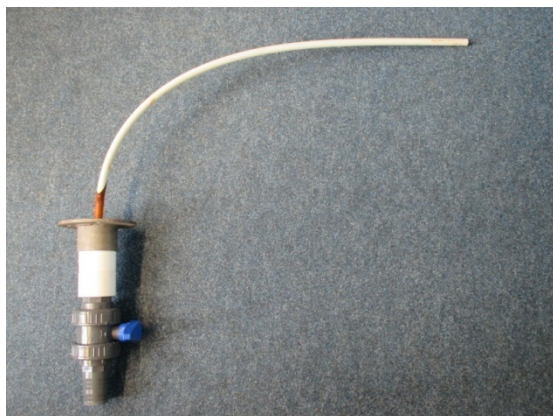


Abb. 74 Rauchgasentnahmelanze nach ihrem Einsatz im Reingaskanal

Es ist schön zu erkennen, wie diese sich durch die thermische Dauereinwirkung bei 68 °C den Stromlinien des Rauchgasflusses angepasst hat. Innerhalb der ersten vierwöchigen Messphase musste jedoch durch die Verformung der Entnahmelanze keine Einbuße in der Rauchgasversorgung hingenommen werden. Trotzdem wurde in der zweiten Messphase statt dem herkömmlichen PVC Rohr ein carbonphaserverstärktes Epoxidharzrohr als Entnahmelanze verwendet. Hier haben sich nach dem Ausbau der Lanze bräunlich-gelbe Kristalle auf der Außenfläche der Rauchgasentnahmelanze gezeigt, siehe Abb. 75. Die Farbe lässt vermuten, dass es sich um schwefelhaltige Kristallisationen handelt. Dies bedarf weiterer Untersuchungen.



Abb. 75 Carbonphaserverstärkte Epoxidharz Entnahmelanze nach dem Einsatz im Reingaskanal. Zu sehen sind bräunlich-gelbe Kristallablagerungen auf der Außenfläche der Lanze.

9 Aussichten

9.1 Machbarkeitsstudie weiteres Upscaling

Ein weiterer wichtiger Schritt für eine reale Anwendung im großtechnischen, industriellen Maßstab wäre eine Machbarkeitsstudie für ein weiteres Upscaling der in dieser Arbeit entwickelten Technikumsanlage. Dazu zählen eine Optimierung des Reaktors in Hinsicht des Wärmehaushaltes auf Basis der gewonnen Erkenntnisse einer autothermen Rauchgasmethanisierung unter dem Einfluss von Sauerstoff im Abgasstrom. Abb. 76 zeigt eine beispielhafte Dimensionierung der Methanisierungseinheit in einem integrierten System aus Wasserelektrolyse, Methanisierung von Rauchgas aus einem Kraftwerk und Rückverstromung des Schwachgases.

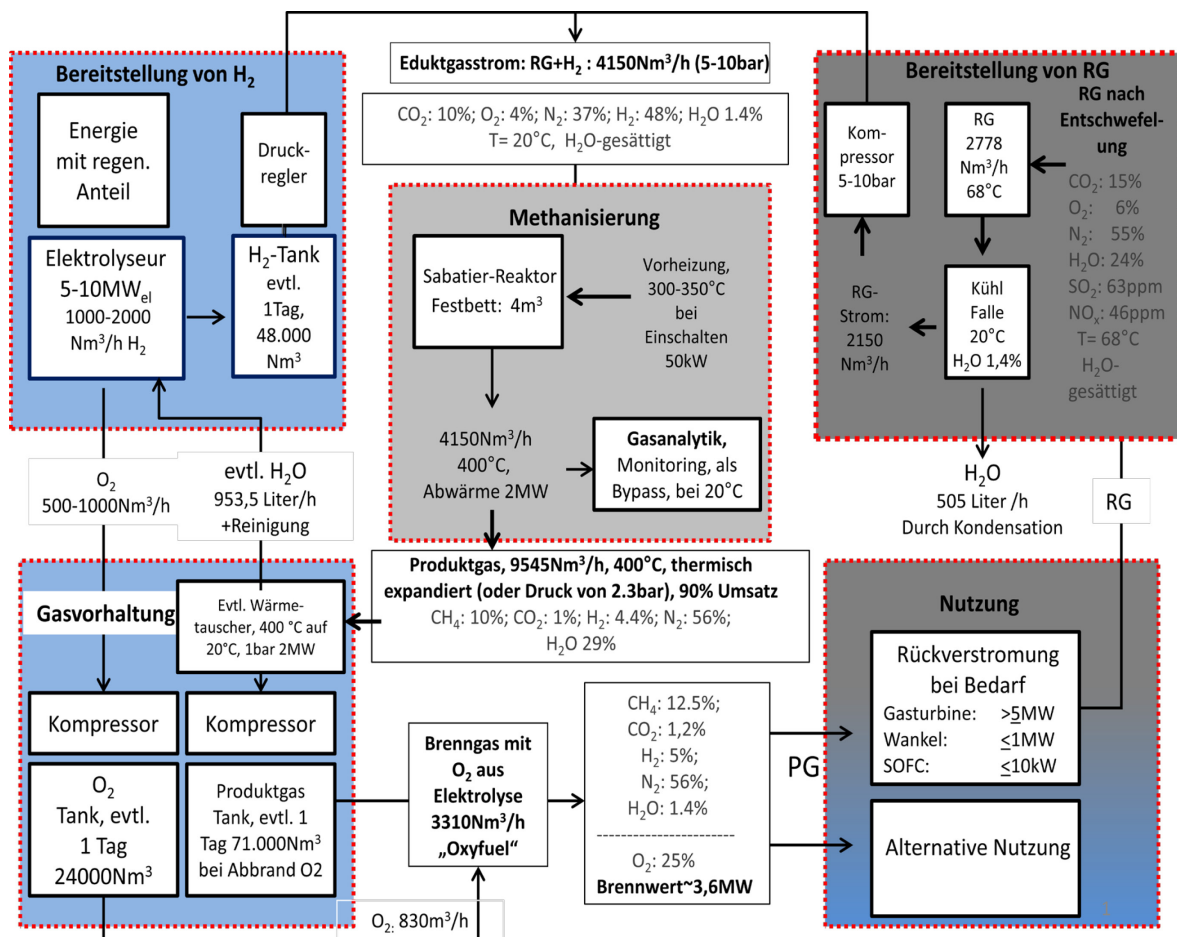


Abb. 76 Schematisches Upscaling einer kompletten Power-to-Gas Anlage mit Methanisierungseinheit für Rauchgas. Auslegt für eine elektrische Anschlussleistung zwischen 5 und 10 MW_{el} am Elektrolyseur.

Diese Angaben sind im Detail zu verifizieren und anschließend ist ein Konzept für die technische Umsetzung der Anlage auszuarbeiten. Dazu gehören Fragen wie z.B. für die Umsetzung eines

Wärmetauschersystems oder die Rauchgasbereitstellung, sowie auch die einfachen Dinge wie die elektrische Anschlussleistung, oder der benötigte Platzbedarf.

9.2 Kraftwerkflexibilisierung

Im Rahmen der Frage nach einer sinnvollen Nutzung der Produkte welche bei der direkten Methanisierung von Rauchgas entstehen, ist die im Folgenden skizzierte Konzeptidee für eine Flexibilisierung eines Kohlekraftwerkes entstanden und bedarf weiterer Untersuchungen.

Die Konzeptidee strebt die Integration der Elemente Elektrolyse, Methanisierung, und Druck-Speicherung in den Prozess-Kreislauf eines Kohlekraftwerks an, wie sie auf Abb. 77 dargestellt ist. Sie dient der Flexibilisierung von Kohlekraftwerken bei (teilweiser) Wiederverwendung des emittierten CO_2 . Ein wesentliches Element ist durch das Wechselspiel von Stromerzeugung durch Kohle und durch das Katalyse-Produktgas einerseits und dem Stromverbrauch durch Elektrolyse und Kompressionsenergie andererseits gegeben. Diese Systemintegration hat zum einen eine voraussichtlich stabilisierende Wirkung des Betriebs des Kraftwerks gerade im Mittleren und Minimal-Lastbetrieb und zum anderen stellt es sogar ein regelbares Leistungs-Modul mit angepasster Last auch unterhalb des normalen Minimallastbetriebs dar.

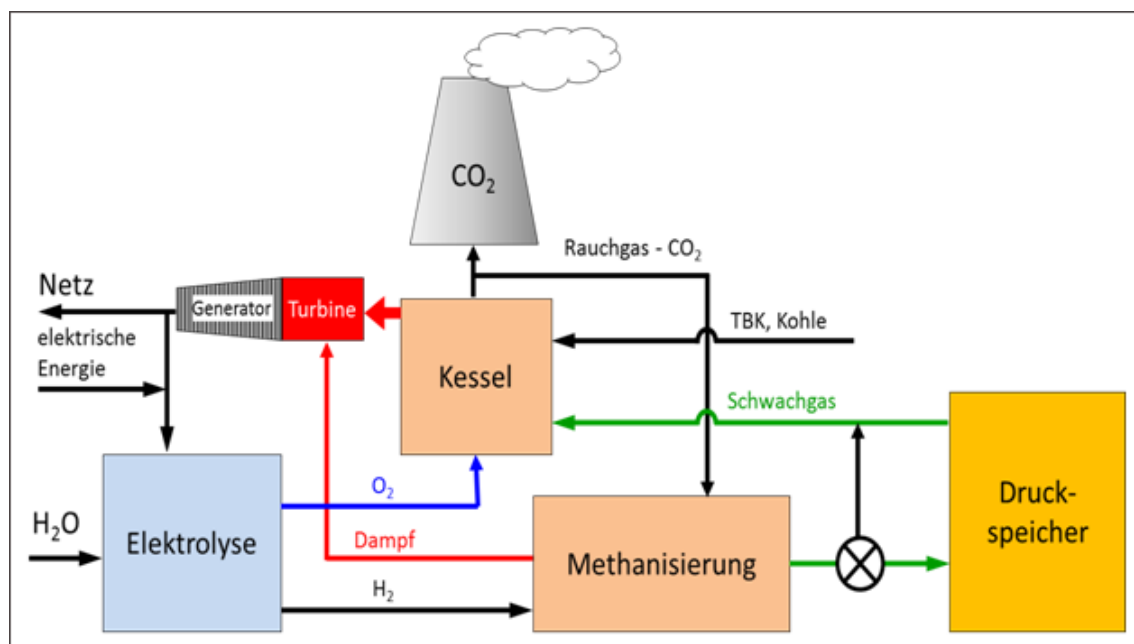


Abb. 77 Schematische Darstellung der Integration von Elektrolyse, direkter Rauchgas-Methanisierung und Speicherung des Produktgases zur Rückführung in ein Kohlekraftwerk. Im Kraftwerk werden der Sauerstoff aus der Elektrolyse (blau), das Schwachgas (grün) sowie die Prozesswärme der exothermen Sabatier-Reaktion (rot) genutzt.

Der grundlegende Gedanke bzgl. einer Effizienzsteigerung und Betriebsstabilisierung des Kraftwerkes ist in Abb. 78 zu finden. Eine sinnvolle Wärme-Rekuperation der Reaktionenwärme

der exothermen Sabatier-Reaktion und Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion in den Kraftwerksprozess wird durch eine sinkende Prozessdampf Temperatur bei sinkender Kraftwerks-Nennleistung begründet. Die Einkopplung der Reaktionswärme in den Prozessdampf kann bei einer entsprechenden Größenauslegung der Methanisierungseinheit zu einem konstanteren Temperaturprofil beitragen. Wodurch sich neben einer Steigerung der Kraftwerkseffizienz auch eine Optimierung des thermodynamischen Gleichgewichts der Sabatier-Reaktion durch Wärmeabfuhr realisieren lässt.

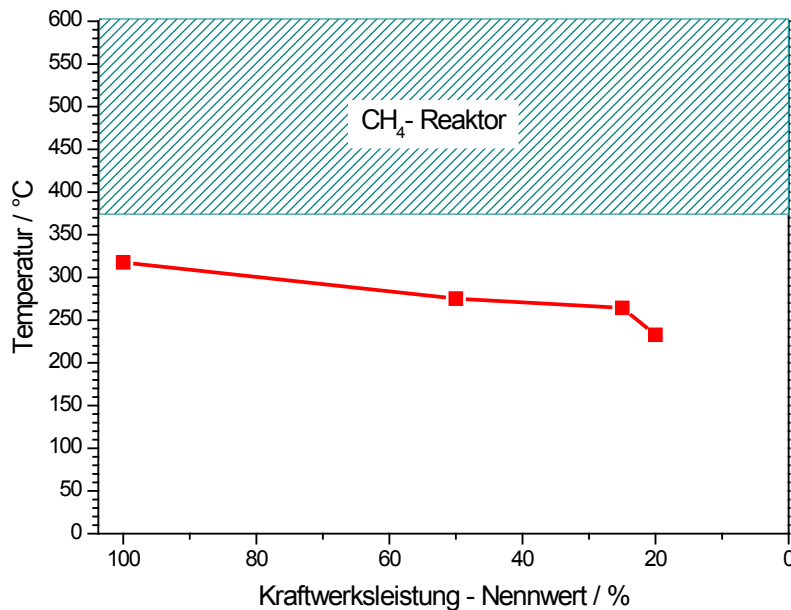


Abb. 78 Darstellung der Temperatur des Prozess-Dampfes als Funktion der Kraftwerks-Nennleistung [61]. Der Temperatur-Bereich der Methanisierungs-Reaktion ist schraffiert dargestellt

Im Detail wird dabei das Rauchgas direkt nach der Rauchgasentschwefelung zu Methan konvertiert, gespeichert und bei Bedarf dem Kraftwerk als Brennstoff wieder zugeführt. Der Brennwert des Schwachgases mit 5-6 MJ/Nm³ ist dabei hoch genug für eine direkte Zurückführung als Brenngas in den Kraftwerkskessel.

Der gesamte Methanisierungsprozess stellt zunächst eine Stromsenke dar, hauptsächlich verursacht durch den Leistungsbedarf des Elektrolyseurs mit 4-5 kWh pro Nm³ Wasserstoff und für den Betrieb eines Druckspeichers für das Katalyseschwachgas in einem Druckbereich von etwa 40 bar bis 100 bar, je nach Speicherbedarf im Regelverlauf. Dieser Strombedarf kann entweder aus im Netz verfügbaren Stromspitzen oder durch Verwendung von Kraftwerksstrom (Eigenstromnutzung) gedeckt werden.

Eine Energiespeicherung erfolgt sowohl in Form chemischer Energie (Produktgas) als auch von Kompressionsenergie (Speicher). Eine Rückgewinnung der gespeicherten Energie erfolgt durch die direkte Rückverstromung (Expansionsenergie aus dem Druckspeicher für das Katalyseschwachgas) und durch die Verbrennung des Katalyseschwachgases (Brennwert). Diese beiden Beiträge sollen zur Regelbarkeit im Fall der reduzierten Last des Kraftwerkes beitragen.

Der bei der Elektrolyse gewonnene Sauerstoff und die Nutzung von diesem für eine Oxyfuel ähnliche Verbrennung erhöht im Minimallastbetrieb die Flammstabilität und optimiert

(reduziert) dadurch den erforderlichen Trockenbraunkohle (TBK) Einsatz. Das neue Konzept beinhaltet also insgesamt eine Brennstoffoptimierung, indem das Katalyseschwachgas und Sauerstoff statt, bzw. zusätzlich zur Braunkohle direkt im Brenner verwendet werden können. Man kann also mit Hilfe dieser Systemintegration eine Verbesserung des Wirkungsgrads des Kraftwerkes durch drei Beiträge erreichen: Erstens durch die Rückführung des Katalyseschwachgases für den Teil-oder-Volllastbetrieb, zweitens durch die Miteinbeziehung des Sauerstoffes aus der Elektrolyse insbesondere im Minimallastbetrieb des Kraftwerkes, und drittens durch die Nutzung der exothermen Reaktionswärme im Primär-Dampfkreislauf.

Ein entscheidender Aspekt in Zusammenhang einer solchen weiterführenden Studie wäre neben den Parametern der Größenauslegung und des wirtschaftlichen Nutzens die Untersuchung der Stoffbilanzen. Gerade im Fall eines Eigenverbrauchs von Strom durch das Kraftwerk muss gezeigt werden, dass eine Effizienzsteigerung auch mit einer Verminderung des Verbrauchs von fossilem Kohlenstoff einhergeht.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Entwicklung der atmosphärische CO ₂ Konzentration	11
Abb. 2 Stöchiometrisch geschlossene Stoffkreisläufe	17
Abb. 3 Geschlossener CO ₂ Stoffkreislauf in technischer Umsetzung.....	18
Abb. 4 Speicherarten im Vergleich.....	20
Abb. 5 Volcano Plot für die Aktivität der CO Dissoziation	23
Abb. 6 Zusammenfassung der Performance verschiedener Katalysatoren.....	24
Abb. 7 Veranschaulichung der Kristallstruktur des Elektrids C12A7:e ⁻	25
Abb. 8 Thermodynamische Analyse der Sabatier Reaktion.....	27
Abb. 9 Berechnete Gleichgewichtskonstanten.....	29
Abb. 10 Systemaufbau der Laboranlage	31
Abb. 11 Prinzipskizze der Methanisierungsanlage.....	32
Abb. 12 Segment des Reaktors mit Thermoelementen.....	33
Abb. 13 Schematischer Aufbau des Reaktors	34
Abb. 14 Lage der Thermoelemente im Reaktorsegment.....	34
Abb. 15 Schnittdarstellung der Kühlfalle	35
Abb. 16 Einhausung des Propangasbrenners mit Lanze	36
Abb. 17 3d-Modell des Aufbaus der Technikumsanlage	37
Abb. 18 Prozessschema.....	38
Abb. 19 Quadrupol-Massenspektrometer: Übersichtsspektrum	42
Abb. 20 Quadrupol-Massenspektrometer: Peak-Jump-Mode.....	42
Abb. 21 LabView-Programm: Tab 1- Heizungssteuerung	43
Abb. 22 LabView-Programm: Tab 2 - MFC & Temperatur	44
Abb. 23 LabView-Programm: Tab 2 a) Temperaturprofil.....	45
Abb. 24 LabView-Programm: Tab3 – Pico Logger & IR	47
Abb. 25 LabView-Programm: Tab4 - Manual.....	47
Abb. 26 Verlauf der Temperaturen als Funktion der Katalysatormenge.....	49
Abb. 27 Temperaturverlauf über den Reaktor für verschiedene Durchflüsse	50
Abb. 28 3d Modell der mobilen Methanisierungsanlage	53
Abb. 29 Elektropoller, Verteilerkasten im Kontrollraum, Methanisierungsreaktor	53
Abb. 30 schematische Darstellung der mobilen Methanisierungsanlage.....	54

Abb. 31 R&I - Fließschema des Gasversorgungssystems am Braunkohlekraftwerk	55
Abb. 32 Transport der mobilen Anlage	56
Abb. 33 Aufstellungsstandort des Containers am Kühlturm A.....	57
Abb. 34 Rauchgasentnahmelanze	58
Abb. 35 Schematische Darstellung der Kompressoranlage.....	58
Abb. 36 Kompressoranlage, Zyklonfilter und Partikelabscheider	59
Abb. 37 Methanrückverbrennung	60
Abb. 38 Aufbau und Bezeichnungen des Wankelmotors	62
Abb. 39 Versuchsaufbaus mit dem Wankelmotor-BHKW.	63
Abb. 40 Schematischer Versuchsaufbau für die Rückverstromungsversuche.	63
Abb. 41 LabView Steuerung der Rückverstromungsversuche	64
Abb. 42 Laborversuche des Katalysators „Nickel auf Silica/Alumina“	66
Abb. 43 Katalytische Performance als Funktion des Sauerstoffgehaltes	67
Abb. 44 CH ₄ Ausbeute im simulierten Rauchgas.....	68
Abb. 45 Laborversuch des Katalysators METH134.....	69
Abb. 46: Temperaturabhängigkeit von der Katalysatormenge.	71
Abb. 47: Temperatur- und Umsatzabhängigkeit vom Druck.....	71
Abb. 48: Temperatur- und Umsatzabhängigkeit von der Segmentanzahl	72
Abb. 49 Temperatur- und Umsatzabhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit.....	73
Abb. 50 Mittlere Segmenttemperatur als Funktion des Sauerstoffanteils	74
Abb. 51 Temperatur und CO ₂ -Umsatz in Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes für synthetisches Rauchgas	75
Abb. 51 Umsatz als Funktion der Raumgeschwindigkeit für die Katalysatoren, METH134, Nickel auf Silica/Alumina und Reformax450.....	76
Abb. 52 Mittlere Segmenttemperatur mit synthetischem Rauchgas mit 6% Sauerstoff in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit.	77
Abb. 53 Variation des CO ₂ -Gehaltes im synthetischen.	77
Abb. 54 Umsatz und Ausbeute in Abhängigkeit von der Zeit.....	80
Abb. 55 Durchschnittliche Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit.....	80
Abb. 56 Mittleren Segmenttemperatur bei Variation des Rauchgasstromes.	81
Abb. 57 CO ₂ Umsatzes mit 10%ig höherem H ₂ Einsatz.....	82
Abb. 58: Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Durchflussmenge	82
Abb. 59 reales Rauchgas: CO ₂ -Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit	83
Abb. 60 Produktgaszusammensetzung bei Überschüssigem H ₂ Anteil.....	84

Abb. 61	reales Rauchgas: Mittlere Segmenttemperatur bei verschiedenen Durchflüssen.....	85
Abb. 62	Rauchgasmethanisierung mit kurzzeitig bis zu 27 Nm ³ /h Rauchgasdurchfluss.	86
Abb. 63	"Langzeitmessung" der Rauchgasmethanisierung.	87
Abb. 64	reales Rauchgas: Variation des H ₂ -Anteils im Eduktgas	87
Abb. 65	Vergleich Gasanalyse MoMeC und LAG.....	90
Abb. 66	Absolute Abweichungen zwischen den Gasanalysen des MoMeC und der LAG.....	90
Abb. 67	Darstellung der Rückverstromungsversuche mit dem Wankelmotor-BHKW.	96
Abb. 68	Mittlere Segmenttemperatur als Funktion des Sauerstoffanteils.....	99
Abb. 69	Gemessene und berechnete CO ₂ Umsätze in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit für reines CO ₂	102
Abb. 70	Gemessene und berechnete CO ₂ Umsätze in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit für reales Rauchgas -1. Messphase	102
Abb. 71	Gemessene und berechnete CO ₂ Umsätze in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit für reales Rauchgas -2. Messphase	103
Abb. 72	Rauchgaskompressor mit Leckage durch schweflige Säure	106
Abb. 73	Rauchgasentnahmelanze nach ihrem Einsatz im Reingaskanal	106
Abb. 74	Carbonphaserverstärkte-Epoxidharz-Entnahmelanze nach dem Einsatz im Reingaskanal..	107
Abb. 75	Schematisches Upscaling einer kompletten Power-to-Gas Anlage.....	108
Abb. 76	Schematische Darstellung der Integration von Elektrolyse, Rauchgas-Methanisierung und Speicherung des Produktgases zur Rückführung in ein Kohlekraftwerk.....	109
Abb. 77	Darstellung der Temperatur des Prozess-Dampfs als Funktion der Kraftwerks- Nennleistung	110

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Vergleich verschiedener Energiespeicher.....	19
Tabelle 2 Reaktion, die bei der Methanisierung von Kohlenstoff-Oxiden u.a. beteiligt sind.....	27
Tabelle 3 Leistungsvermögen der MFC Gasflusskontrolle	38
Tabelle 4 Leistungsvermögen der MFM Durchflussmesser	40
Tabelle 5 Messertbereiche des IR Spektrometers.....	40
Tabelle 6 Erfasste Messgrößen.....	48
Tabelle 7 Rauchgaszusammensetzung	79
Tabelle 8 Zusammenfassung Gasanalysen MoMeC und LGA.....	89
Tabelle 9 Abweichungen MoMeC vs. LAG.....	89
Tabelle 10 Kondensat: Eintritt Versuchsanlage.....	91
Tabelle 11 Kondensat: Kühlfalle	92
Tabelle 12 Testgaszusammensetzung für Vorversuche der Wankelmotorrückverstromung.....	93
Tabelle 13 Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit der Umsatzraten von reinem CO ₂	94
Tabelle 14 Produktgaszusammensetzung mit Kohlenstoffdioxid- und Stickstoffvariation.....	94

Literaturverzeichnis

- [1]. **IPCC. Intergovernmental Panel on Climate Change.** *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. Geneva, Switzerland , 2014, pp. 151.
- [2]. **GCB. Global Carbon Budget.** *Earth Syst. Sci.* 2015, pp. 349–396.
- [3]. **COP21. Conference of the Parties.** *Framework Convention on Climate Change.* L.9/Rev.1, 2015.
- [4]. **Bals, C., Kreft, S. and L., Weischer.** *Die Ergebnisse des Pariser Klimagipfels COP 21.* Germanwatch e.V., 2015.
- [5]. **BP p.l.c.** *BP Statistical Review of World Energy 2016.* London, 2016.
- [6]. **Hards, V.** *Volcanic Contributions to the Global Carbon Cycle.* British Geological Survey Occasional Publication No. 10, 2005, pp. 26.
- [7]. **Statistisches Bundesamt.** *Anteil der erneuerbaren Energieträger am Bruttostrom- und Primärenergieverbrauch ab 1991.* www.destatis.de, Stand vom 02.08.16, 2016.
- [8]. **Henning, H.M. and Palze, A.** A comprehensive model for the German electricity and heat sector in a future energy system with a dominant contribution from renewable energy technologies — Part I: Methodology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2014, 30, pp. 1003-1018.
- [9]. **Strunz, S.** The German energy transition as a regime shift. *Ecological Economics.* 2014, 100, pp. 150-158.
- [10]. **Sterner, M. and Stadler, I.** *Energiespeicher – Bedarf, Technologien, Integration.* Berlin - Heidelberg, Verlag: Springer Vieweg, 2014.
- [11]. **Valentin, F. and Bredow, H. von.** Power-to-Gas - Rechtlicher Rahmen für Wasserstoff und synthetisches Gas aus erneuerbaren Energien. *ENERGIEWIRTSCHAFTLICHE TAGESFRAGEN* 61. Jg., 2011, 12 .
- [12]. **Adler, P., Billig, E., Brosowski, A., Daniel-Gromke, J., Falke, I., Fischer, E., Grope, J., Holzhammer, U., Postel, J., Schnutenhaus, J., Stecher, K., Szomszed, G., Trommler, M., Urban, W.** *Leitfaden Biogasaufbereitung und -einspeisung.* Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. 5. Auflage, 2014.
- [13]. **Zalasiewicz, J. and Williams, M.** *Are we now living in the Anthropocene?* *GSA TODAY.* Februar 2008, 18, 2.

-
- [14]. **Radgen, P.** *Zukunftsmarkt Elektrische Energiespeicherung*. Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung (ISI). Umweltbundesamt (UBA), Dezember 2007.
- [15]. **Sterner, M., Jentsch, M. and Holzhammer, U.** *Energiewirtschaftliche und ökologische Bewertung eines Windgas-Angebotes*. Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik (IWES). Februar 2011.
- [16]. **Schegner, P. and Domagk, M.** *Vor- und Nachteile verschiedener Prinzipien der Speicherung elektrischer Energie*. 2012. Vortrag, Sächsisches Fachsymposium ENERGIE.
- [17]. **Divya, K.C. and Østergaard, J.** Battery energy storage technology for power systems—An overview. *Electric Power Systems Research* 79, 511–520. 2009.
- [18]. **VDE.** *Energiespeicher in Stromversorgungssystemen mit hohem Anteil erneuerbarer Energieträger*. 2008.
- [19]. **Cyphelly, I., Brückmann, Ph. and Menhardt, W.** *Techn. Grundlagen der Druckluftspeicherung und deren Einsatz als Ersatz für Bleibatterien*. [ed.] Bundesamt für Energie (Schweiz). 2004.
- [20]. **Max-Planck-Institut.** Stomspeicher, Teil 2. *Energie Perspektiven*. Januar 2008.
- [21]. **Lang, J.** Kinetische Speicherung von Elektrizität. *Projektinfo BINE Informationsdienst Kompetenz in Energie*. 2011.
- [22]. **Specht, M.** *Speicherung von Bioenergie und erneuerbarem Strom im Erdgasnetz*. FVEE • AEE Themen. 2009.
- [23]. **Chorkendorff, I. and Niemantsverdriet, J.W.** *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. WILEY-VCH Verlag, 2003.
- [24]. **Cornils, B. and Herrmann, W.A.** *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, Concepts and Applications*. Wiley-VCH Verlag, 1998.
- [25]. **Sabatier, P. and Senderens, J. B.** *C. R. Acad. Sci.* 1902, 134. pp. 514-516.
- [26]. **Vannice, M.A.** The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂CO mixtures over the Group VIII metals: V. The catalytic behavior of silica-supported metals. *Journal of Catalysis*. 1977, 50, pp. 228-236.
- [27]. **Vannice, M.A.** The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂CO mixtures over the group VIII metals: I. The specific activities and product distributions of supported metals. *Journal of Catalysis*. 1975, 37, pp. 449-461.
- [28]. **Vannice, M.A.** The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂CO mixtures over the group VIII metals: II. The kinetics of the methanation reaction over supported metals. *Journal of Catalysis*. 1975, 37, pp. 462-473.

-
- [29]. **Vannice, M.A.** The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂CO mixtures over the group VIII metals: III. Metal-support effects with Pt and Pd catalysts. 1975, 40, pp. 129-134.
- [30]. **Vannice, M.A.** The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂CO mixtures over the group VIII metals: IV. The kinetic behavior of CO hydrogenation over Ni catalysts. *Journal of Catalysis*. 1976, 44, pp. 152-162.
- [31]. **Falconer, J. L. and Zağli, A.E.** Adsorption and methanation of carbon dioxide on a nickel/silica catalyst. *Journal of Catalysis*. 1980, 62, pp.280-285.
- [32]. **Weatherbee, G.D. and Bartholomew, C. H.** Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: II. Kinetics and mechanism of CO₂ hydrogenation on nickel. *Journal of Catalysis*. 1982, 77, pp. 460-472.
- [33]. **Lapidus, A. L., et al.** The mechanism of carbon dioxide hydrogenation on copper and nickel catalysts. *Petroleum Chemistry*. 2007, 47, pp. 75–82.
- [34]. **Marwood, M., Doepper, R. and Renken, A.** In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions The catalytic hydrogenation of CO₂. *Applied Catalysis A: General*. 1997, 151, pp.223-246.
- [35]. **Bligaarda, T., Nørskova, J.K., Dahlb, S., Matthiesenb, J., Christensena, C.H., Sehestedb, J.** The Brønsted–Evans–Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis. *Journal of Catalysis*. 2004, 224, pp. 206–217.
- [36]. **Gao, J., Liu, Q., Gu, F., Liu, B., Zhongc, Z., Su, F.** Recent Advances in Methanation Catalysts for the Production of Synthetic Natural Gas. *RSC Advances*. 2015, 5.
- [37]. **Rahmania, S., Rezaeia, M. and Meshkania, F.** Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline γ -Al₂O₃ for CO₂ methanation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014, 20, pp. 1346–1352.
- [38]. **Levin, I. and Brandon, D.** Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. *Journal of the American Cermaic Society*. 2012, 81, pp. 1995–2012 .
- [39]. **Aziz, M.A.A., Jalil, A.A., Triwahyono, S., Sidik, S.M.** Methanation of carbon dioxide on metal-promoted mesostructured silica nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*. 2014, 486, pp. 115-122.
- [40]. **Zhang, X., Sun, W.-j. and Chu, W.** Effect of glow discharge plasma treatment on the performance of Ni/SiO₂ catalyst in CO₂ methanation. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2013, 41, pp. 96-101.
- [41]. **Yan, X. L., Liu, Y., Zhao, B. R., Wang, Z., Wang, Y., Liu, C. J.** Methanation over Ni/SiO₂: Effect of the catalyst preparation methodologies. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013, 38, pp. 2283-2291.

-
- [42]. **Zhang, G., Peng, J., Sun, T., Wang, S.** Effects of the oxidation extent of the SiC surface on the performance of Ni/SiC methanation catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*. 2013, 34, pp. 1745-1755.
- [43]. **Liu, J., Yu, J., Su, F., Xu, G.** Intercorrelation of structure and performance of Ni-Mg/Al₂O₃ catalysts prepared with different methods of syngas methanation. *Catal. Sci. Technol.* 2014, 4, pp. 472-481.
- [44]. **Guo, M. and Lu, G.** The effect of impregnation strategy on structural characters and CO₂ methanation properties over MgO modified Ni/SiO₂ catalysts. *Catalysis Communications*. 2014, 54, pp. 55-60.
- [45]. **Toda, Y. and Hosono, H.** Activation and splitting of carbon dioxide on the surface of an inorganic electride material. *Nature Communications*. 2013.
- [46]. **Wang, W., Wang, S., Ma, X., Gong, J.** Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem Soc Rev*. 2011, 40, pp. 3703–3727.
- [47]. **Park, J. N. and W., McFarland. E.** A highly dispersed Pd–Mg/SiO₂ catalyst active for methanation of CO₂. *Journal of Catalysis*. 2009, 266, pp. 92-97.
- [48]. **National Institute of Standards and Technology.** *NIST Standard Reference Database Number 69*. Gaithersburg MD : NIST Chemistry WebBook, abgerufen 2016 "Carbon dioxide".
- [49]. **Gao, J., Wang, Y., Ping, Y., Hu, D., Xu, G., Gu, F., Su, F.** A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances*. 2012, 2, pp. 2358–2368.
- [50]. **Ottow, J.C.** *Mikrobiologie von Böden - Biodiversität, Ökophysiologie und Metagenomik*. Springer-Verlag, 2011. pp. 403-416.
- [51]. **Müller, K., Städter, M., Rachow, F., Hoffmannbeck, D., Schmeißer, D.** Sabatier based CO₂ methanation by catalytic concersion. *Environ Earth Sci*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2013.
- [52]. **Städter, M., Müller, K., Rachow, F., Richter, M., Schmeißer, D.** Ambient pressure thermal desorption spectroscopy (AP-TDS) of NiO/SiO₂ catalysts. *Environ Earth Sci*. 2013, 70, pp. 3779–3784.
- [53]. **Müller, K., Fleige, M., Rachow, F., Schmeißer, D.** Sabatier based CO₂-methanation of flue gas emitted by conventional power plants. *Energy Procedia*. 2013, 40, pp. 240-248.
- [54]. **Rachow, F.** *Sabatier based Methanation of carbon dioxide and Catalyst stability against contaminations*. Vortrag. DPG Springmeeting. Regensburg, April 2013.
- [55]. **Städter, M.** *Integration eines Quadrupolmassenspektrometers zur Charakterisierung von Hochdruckreaktionen in Katalyse und ALD*. Cottbus. Diplomarbeit, 2011.

-
- [56]. **Technische Universität Wien.** *Überblick über die Schwachgasnachbehandlung bei Biogasaufbereitungsanlagen.* Forschungsbereich Thermische Verfahrenstechnik und Simulation. IEE/10/130, Task 3.1.1. März 2013.
- [57]. <http://www.hycar.de/gifs/wankel.jpg>. abgerufen am 11.05.2016.
- [58]. **Fleige, M.** Die Sabatier-Reaktion unter Rauchgasbedingungen konventioneller Wärmekraftwerke: Experimentelle Untersuchung und Verfahrensaspekte. Cottbus. *Masterarbeit.* 2013.
- [59]. **Linde.** *Sicherheitsdatenblatt, Wasserstoff verdichtet.* SDS Nr.: 000010021694. 2015.
- [60]. **Rachow, F.** *Beurteilung der Eigenschaften von Katalysatoren für die Methanisierung von CO₂ nach Sabatier.* Cottbus. Diplomarbeit. 2013.
- [61]. **Mitsubishi Hitachi Power Systems Europe GmbH (MHPSE).** *nicht veröffentlichte Korrespondenz zwischen der BTU-CS und MHPSE im Rahmen eines Sondierungsgespräches für ein Folgeprojekt .* 2014.

A Anhang

A.1 Explosionsschutzdokument



Brandenburgische
Technische Universität
Cottbus - Senftenberg

Lehrstuhl Angewandte Physik/Sensorik

EXPLOSIONSSCHUTZDOKUMENT (§ 6 BetrSichV)

Dieses Dokument enthält Angaben zu den Unterlagen (Zeichnungen, Beschreibungen, Checklisten etc.), die zur Beurteilung der Explosionsgefährdung und zur Festlegung von Schutzmaßnahmen verwendet wurden.

Aussteller: Prof. Dr. Dieter Schmeißer Org.-Bezeichnung: Lehrstuhlleiter Datum: 03.02.2014

1 Angabe des Betriebsbereichs

LP/Gebäude: Mobile Container Betrieb: BTU Cottbus Seftenberg

2 Verwendete Zeichnungen

Gebäude- und Aufstellungspläne:

EX ZONEN PLAN

3 Verwendete Beschreibungen und Technische Dokumentationen

Betriebs-/Verfahrensbeschreibungen mit Angaben zu Drücken und Temperaturen, Tätigkeiten und Einsatzmengen:

Über einen Steuercomputer in einem separaten Raum werden mit drei Mass-Flow-Controllern (MFC) die Gase H₂, CO₂ und N₂ kontrolliert bei max. 10 bar im Verhältnis zu 4:1:5 mit einem maximalen Volumenstrom von 50 Nm³/h in einen Röhrenreaktor geleitet. Bei ca. 350°C reagieren H₂ und CO₂ zu CH₄, das dann zusammen mit dem N₂ abgeleitet wird.

Sonstige beschreibende Dokumente:

- Mass Flow Controller: Brooks Instrument, SLA5853
- Kugelhähne: Swagelok, SS-83XK58
- Beleuchtung: X-LUX Standard ECO, BR591236-3H
- Heizung: OhmEx, FWDT-500-T3
- Dachventilator: Nicotra Gebhardt, RGA 31-2528-6D

4 Stoffdaten

Zugrunde gelegte Stoffliste mit Mengenangaben und sicherheitstechnischen Kenndaten:

- Gasdruck: 10bar
- Gastemperatur: 350 °C
- Gasvolumenstrom (H₂): 20 Nm³/h
- Gasvolumenstrom (CO₂): 5 Nm³/h
- Gasvolumenstrom (N₂): 25 Nm³/h
- Gasvolumenstrom (CH₄): 4 Nm³/h



Brandenburgische
Technische Universität
Cottbus - Senftenberg

Lehrstuhl Angewandte Physik/Sensorik

5 Schutzkonzepte

Anlagenteil	Beschreibung
Dachventilator (aktive Raumbelüftung)	1 x Radial Dachventilator RGA 31-2528-6D, Nicotra Gebhardt GmbH
Passive Raumbelüftung	PVC Lüftungsgitter 13-005-0101, www.lueftungs-experte.de
Gassensor	Hydrogen Alarm Switch HAS01.2., Materion GmbH
Feuerlöscher	4 x PS2 JM/PL2 JM Pulverlöscher 2kg, Jockel GmbH
Explosionsklappe	4 x Dachhaube Vent 198290, Fiamma GmbH
Notausschalter	2 x M22-PV/KC11/IY, Eaton Industries GmbH

6 Bemerkungen

Ort, Datum

Unterschrift Verantwortlicher
Seite 2 von 2



A.2 Emissionsdaten Kraftwerk Schwarze Pumpe

Emissionsdaten Kraftwerk Schwarze Pumpe				April 2014
von	01.04.2014	bis	30.04.2014	

Konzentrationen / Massenströme		aktueller Monat				Jahr kummulativ			
Emissions-konzentration	Dim.	Werk	Block A	Block B	Block Y	Werk	Block A	Block B	Block Y
SO ₂	mg/m ³ i.N.tr.	195,8	212,5	176,8	0,0	196,2	214,6	174,1	0,0
Staub KT	mg/m ³ i.N.tr.	2,7	2,3	3,1	0,0	2,6	2,1	3,1	0,0
NO _x	mg/m ³ i.N.tr.	134,5	135,2	133,5	0,0	134,4	133,1	136,0	0,0
CO	mg/m ³ i.N.tr.	44,0	45,7	42,2	0,0	47,0	50,6	42,7	0,0
SAG	%	95,4	95,5	95,3	0,0	95,4	95,5	95,3	0,0
Emissionsströme									
SO ₂	t	647,3	377,0	270,3	0,0	2.440,2	1459,2	981,0	0,0
Staub KT	t	9,9	4,8	5,2	0,0	36,3	17,2	19,2	0,0
NO _x	t	475,4	260,6	214,8	0,0	1.786,1	982,3	803,9	0,0
CO	t	191,6	107,7	83,9	0,0	761,0	449,3	311,7	0,0
RG-Menge	*103m ³ i.N.tr.	3.178.291	1.692.312	1.485.980	9	11.959.420	6.498.825	5.460.595	9
RG-Menge(6%O ₂)	*103m ³ i.N.tr.	3.677.700	1.966.918	1.710.782	0	13.830.800	7.539.516	6.291.284	0
Betriebsstd. *)	h	1.430,0	710	720	0,7	5.376,0	2.729	2.647	0,7
Überschreitungen		0	0	0	0	0	0	0	0

A.3 Gasanalysebericht



Mess- und Versuchswesen

Versuchsbericht

Begleitenden Gasanalyse im
Projekt „Direkte CO₂-Methanisierung

VPC-MW/137/15

Versuchsbericht

Begleitenden Gasanalyse im Projekt „Direkte CO2-Methanisierung“

Auftraggeber: VATTENFALL EUROPE GENERATION AG & Co. KG
CG-GTM, Herr Uwe Burchardt
03050 Cottbus

Auftragnehmer: VPC GmbH
Messwesen / Werkstofftechnik
Büro im Kraftwerk Jänschwalde
Industriestraße 1
03195 Peitz

Projektleiter: Dipl.-Ing. Helge Kaß
Auswertung / Bericht: Dipl.-Ing. Helge Kaß

Projekt – Nr.: P-2015-00778
Dokument – Nr.: VPC-MW/137/15
Messzeitraum: 24.03.2015 – 26.03.2015

Verteiler: VE Generation AG, CG-GTM - Herr Burchardt


 erarbeitet:

2015-05-20, Kaß/VPC-MW


 geprüft:

2015-05-20, Kaß/VPC-MW

Kurzreferat

Im Zeitraum vom 24.03. bis 26.03.2015 wurden durch VPC am Rauchgaseintritt und Produktgasaustritt der Versuchsanlage zur direkten CO₂-Methanisierung der BTU Cottbus im Kraftwerk Schwarze Pumpe vergleichende Gasanalysen durchgeführt. Die Analytik erfolgte mittels Gaschromatographie im Labor der Lausitzer Analytik GmbH (LAG) gemäß DIN 51872. Des Weiteren wurden an diesen beiden Messorten Kondensatproben genommen und ebenfalls Analysen bei der LAG durchgeführt.

Als Ergebnis der Gasanalysen wurden Abweichungen bei den Komponenten H₂ und CH₄ zwischen den Analysenwerten der LAG und der kontinuierlichen Gasanalyse der BTU festgestellt, die auf die Kalibrierung der Messgeräte der BTU zurückzuführen wurden.

Bei den am Eintritt der Versuchsanlage genommenen Kondensatproben wurden ein niedriger pH-Wert und hohe Sulfatgehalte gemessen, die auf eine SO₂-Abscheidung bei der Kondensation von Wasserdampf aus dem Rauchgas zurückzuführen sind.

Die Kondensatproben, die aus der Kühlfalle der Versuchsanlage genommen wurden, weisen eine hohe elektrische Leitfähigkeit und Nickelgehalt auf, was auf das Vorhandensein von Salzen (zum Teil Sulfate, Nitrate, Nickel) hinweist. Als Ursache für den Nickelgehalt ist die chemische Zersetzung während des Betriebs und der staubförmiger Abrieb des Katalysatormaterials aus der Befüllung des Reaktors zu sehen.

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgaben- und Zielstellung	5
2	Beschreibung der Versuchsanlage und Durchführung der Probennahme	5
2.1	Aufbau der Versuchsanlage	5
2.2	Durchführung der Probennahme	6
2.2.1	Gasproben	6
2.2.2	Kondensatproben	6
3	Ergebnisse	7
3.1	Gasanalysen	7
3.2	Kondensatanalysen	8
4	Anlagenverzeichnis	10

1 Aufgaben- und Zielstellung

Im Kraftwerk Schwarze Pumpe wurde zu Forschungszwecken von der BTU Cottbus in Zusammenarbeit mit Vattenfall ein Methanisierungsreaktor im Rauchgasstrom vor Kühlturm des Blocks B errichtet und anschließend Versuche zur Charakterisierung der Umwandlung von Kraftwerks-CO₂ mit Wasserstoff zu Methan durchgeführt.

Die Versuche sollten mit der Messung von Rauchgaskomponenten vor dem Methanisierungsreaktor und der Zusammensetzung des Produktgases durch VPC GmbH begleitet werden. Da die Messung mittels extraktiver Gasanalytik aufgrund der besonderen Gasmatrix (hoher Anteil an CH₄ und H₂ im zu analysierenden Gas) nicht durchführbar war, wurden Gasproben mittels Gasbeutel genommen und im Labor der LAG auf folgende Zusammensetzung hin analysiert:

1. Gaskomponenten CO₂ und O₂ im Eingangsstrom des Reaktors
2. Gaskomponenten CO₂, O₂, CH₄, H₂, N₂ und CO im Produktgasstrom

Darüber hinaus wurden Kondensatproben am Eintritt der Versuchsanlage und aus der Kühlfalle nach Reaktor genommen und auf die Komponenten Sulfat, Nitrat und Nickel analysiert sowie die Leitfähigkeit und der pH-Wert bestimmt.

Ziel der begleitenden Gasanalyse war der Vergleich der Analysenergebnisse mit den Werten der kontinuierlichen Gasanalyse der BTU Cottbus (Infrarot-Analysator Fa. PRONOVA, Typ SSM6000) der Versuchsanlage.

2 Beschreibung der Versuchsanlage und Durchführung der Probennahme

2.1 Aufbau der Versuchsanlage

Die Versuchsanlage (Abbildung 2.1) ist am Kühlturm des Blockes B im Kraftwerk Schwarze Pumpe in Containerbauweise aufgestellt und entnimmt Rauchgas aus der Rauchgasleitung zwischen REA und Kühlturm.

Die Anlage besteht hauptsächlich aus einem Rauchgaskompressor zur Erzeugung des notwendigen Fließdruckes des Rauchgases durch die Versuchsanlage, dem Methanisierungsreaktor, einer Kühlfalle zur Kondensation des bei der Reaktion entstehenden Prozesswassers sowie dem Gasanalysensystem. Das Gasanalysensystem besteht aus einem Infrarotanalysator (IR-Zweistrahl für die Komponenten CH₄, CO₂ und CO) mit eingebauten Wärmeleitfähigkeitssensor für H₂ und einem Quadrupol- Massenspektrometer für die Komponenten CH₄ und CO₂.

Der Methanisierungsreaktor ist mit einer Katalysatorschüttung auf Basis von Nickel gefüllt. Für die Reaktion wird Wasserstoff aus Flaschenbündeln in den Reaktor dosiert. Die Durchflüsse an Rauchgas und Wasserstoff werden über Massflowcontroller gemessen. Die Temperatur im Re-

aktor wird mit mehreren Thermoelementen, die über die Höhe des Reaktors verteilt sind, erfasst.

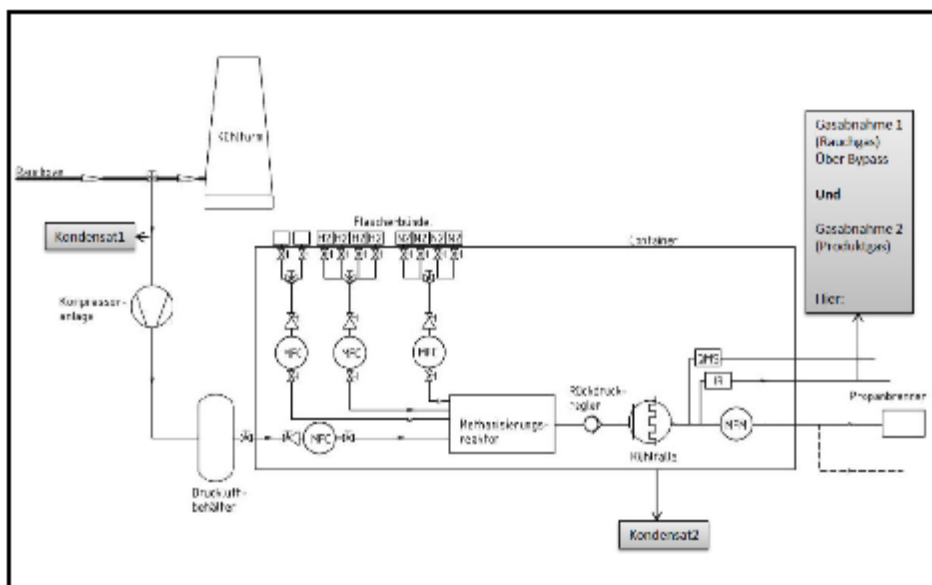


Abbildung 2.1: Übersicht Versuchsanlage der BTU Cottbus

2.2 Durchführung der Probennahme

2.2.1 Gasproben

Im Zeitraum vom 24.03. bis 26.03.2015 wurden an der Versuchsanlage Gasproben mittels Gasbeutel genommen und zur Analyse in das Labor der LAG übergeben. Insgesamt wurde eine Probe am Rauchgaseintritt (im Bypass um den Reaktor) und 5 Proben bei unterschiedlichen Durchsatzraten durch den Reaktor nach Reaktor genommen. Im Labor der LAG wurden mittels Gaschromatographie (Typ Hewlett Packard HP 5890 Series GC) nach DIN 51872 die Konzentration der Komponenten H₂, O₂, N₂, CH₄, CO₂ und CO in den Gasproben bestimmt.

2.2.2 Kondensatproben

Am 24.03.2015 wurden am Eintritt der Versuchsanlage und aus der Kühlfalle jeweils zwei Kondensatproben genommen und im Labor der LAG auf die Komponenten Sulfat, Nitrat und Nickel untersucht und der pH-Wert und die Leitfähigkeit bestimmt.

3 Ergebnisse

3.1 Gasanalysen

Die Ergebnisse der Laboruntersuchung wurden mit den Analysendaten der BTU verglichen, siehe Tabelle 3.1 und 3.2 sowie Abbildungen 3.1 und 3.2.

Proben	RG	IR-Analyse (Vol.-%)					QMS	Analysen VPC / LAG (Vol.-%)					
Nr.	(m³/h)	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	O ₂		CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	O ₂	N ₂
1	RG-Eintritt	-	12,65	-	-	3,94*	-	13,40	< 0,1	-	6,60	80,00	
2	7,5	10,21	1,42	0,01	10,85	0,00	11,00	1,50	< 0,1	8,00	2,00	77,50	
3	15	6,33	4,02	0,01	17,62	0,00	7,10	4,00	< 0,1	15,00	1,80	72,10	
5	22,5	6,85	3,75	0,01	21,04	0,00	7,50	3,80	< 0,1	18,70	1,90	68,60	
4	26	3,70	4,63	0,04	22,83	0,00	4,40	4,70	< 0,1	20,40	1,90	68,00	

Tabelle 3.1: Zusammenfassung Gasanalysen BTU und LAG *) aus EMI-Messung KSP

Proben	RG	Abweichungen BTU / VPC				
Nr.	(m³/h)	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	O ₂
1	RG-Eintritt	0,00	-0,75			2,66
2	7,5	-0,79	-0,08		2,85	2,00
3	15	-0,77	0,02		2,62	1,80
5	22,5	-0,65	-0,05		2,34	1,90
4	26	-0,70	-0,07		2,43	1,90

Tabelle 3.2: Abweichungen BTU vs. LAG

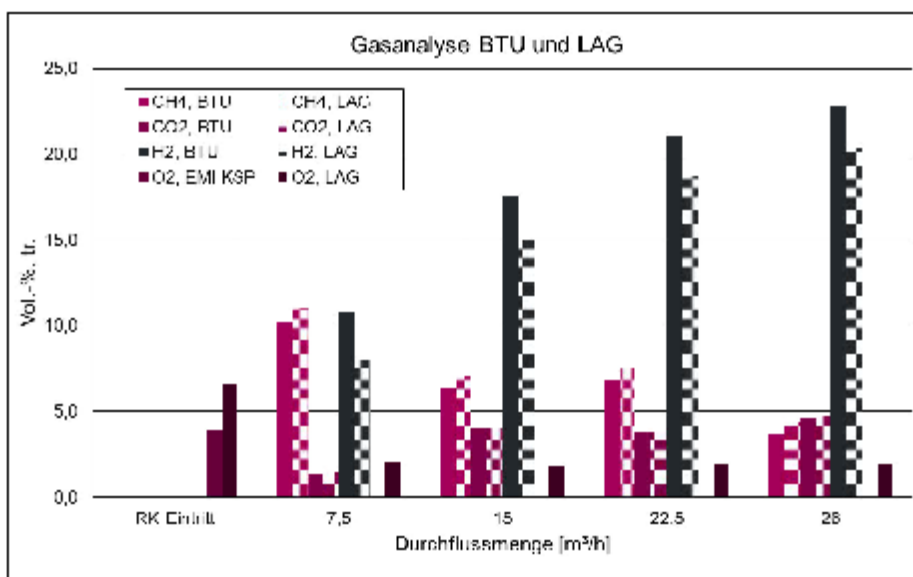


Abbildung 3.1: Vergleich Gasanalyse BTU und LAG (absolute Werte)

Für die Komponente CO₂ konnte durchweg eine gute Übereinstimmung der Analysenwerte unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten beider Verfahren festgestellt werden.

Bei der Komponente CH₄ wurden durch den IR-Analysator der BTU generell niedrigere Werte gemessen, als mittels Gaschromatographie der LAG. Die Abweichungen haben absolut Werte zwischen -0,65 bis -0,79 Vol.-%. Die Spreizung der absoluten Werte ist dabei gering.

Bei der Komponente H₂ wurden durch den Wärmeleitfähigkeitssensor im IR-Analysator im Vergleich zur Gaschromatographie generell höhere Werte gemessen. Die absolute Werte der Abweichungen liegen zwischen 2,34 bis 2,85 Vol.-%. Die Spreizung der absoluten Werte ist ebenfalls gering.

Für die Komponente O₂ wurden am Reaktoreintritt die Werte der LAG mit den Werten der kontinuierlichen Emissionsdaten des Kraftwerks Schwarze Pumpe (EMI-Messung KSP) verglichen. Die Abweichung von ca. 2,66 Vol.-% wird mit dem Lufteinbruch saugseitig des Kompressors begründet. Die Gasanalyse nach dem Reaktor weist Abweichungen von 1,8 bis 2,0 Vol.-% auf, wobei davon ausgegangen wird, dass theoretisch kein O₂ nach Reaktor vorhanden sein kann. Da die Spreizung der absoluten Werte für die Komponenten CO₂ und H₂ jeweils gering sind liegen die Ursachen der Abweichung in den unterschiedlichen Messprinzipien und der Kalibrierung der Messgeräte.

Ursachen wie z.B. Verfälschung der Gasprobe durch Lufteintritt in den Gasbeutel oder weitergehende Reaktionen im Gasbeutel können ausgeschlossen werden.

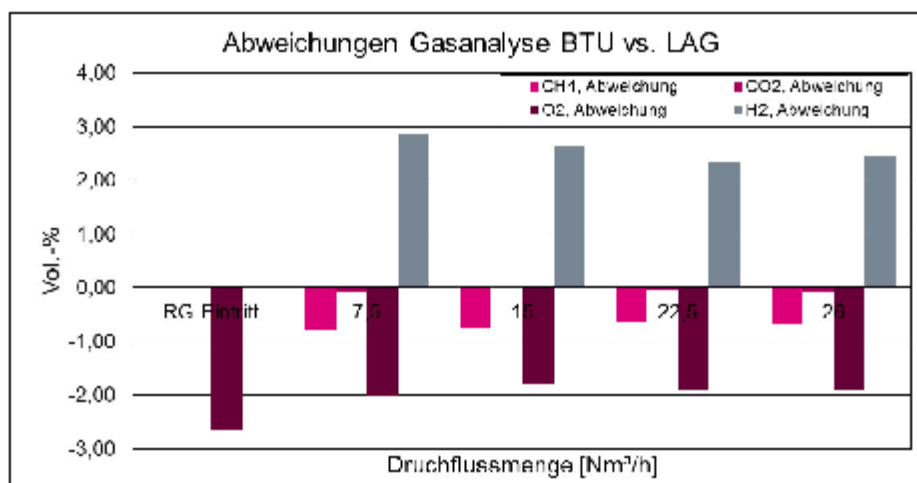


Abbildung 3.2: Absolute Abweichungen Gasanalyse BTU und LAG

3.2 Kondensatanalysen

In Tabelle 3.3 und 3.4 sind die Ergebnisse aus den Laboruntersuchungen der genommenen Kondensate zusammengefasst.

Prüfmerkmal	Prüfnorm	Einheit	Ergebnis
pH-Wert	DIN EN ISO 10523		3
Leitfähigkeit	DIN EN 27888	µS/cm	1120
Sulfat	DIN EN ISO 10304-1	mg/L	660
Nickel	DIN EN ISO 11885	mg/L	0,245

Tabelle 3.3: Kondensat Eintritt Versuchsanlage

Das Kondensat aus der Entnahmestelle vor Reaktor weist einen niedrigen pH-Wert von 3,0 auf. Im Zusammenhang mit einer Sulfatkonzentration von 660 mg/l kann davon ausgegangen werden, dass SO₂ aus dem Rauchgas in Verbindung mit der Kondensation von Wasserdampf im Rauchgas zu schwefeliger Säure reagiert und aus dem Rauchgas abgeschieden wurde.

Prüfmerkmal	Prüfnorm	Einheit	Ergebnis
pH-Wert	DIN EN ISO 10523		7,2
Leitfähigkeit	DIN EN 27888	µS/cm	6850
Sulfat	DIN EN ISO 10304-1	mg/L	15,2
Nitrat	DIN EN ISO 10304-1	mg/L	58,3
Nickel	DIN EN ISO 11885	mg/L	2,23

Tabelle 3.4: Kondensat aus Kühlfalle

Das Kondensat aus der Entnahmestelle nach Reaktor (Kühlfalle) hat einen pH-Wert von 7,2. Es liegt also keine Säure im Kondensat vor. Die hohe elektrische Leitfähigkeit von 6.850 µS/cm ist begründet durch den hohen Anteil an gelösten Salzen. Mögliche aus dem Kraftwerksprozess stammende Anionen und Kationen sind neben dem gemessenen Sulfat, Nitrat und Nickel z.B. Kalzium, Sulfid, Nitrit, Carbonate. Durch die in der Kühlfalle herrschenden Prozessbedingungen (Überdruck und niedrige Temperaturen) besteht die Möglichkeit, dass sich CO₂ im Wasser als Carbonat löst.

Die Sulfatkonzentration der Probe ist mit 15,2 mg/L weitaus geringer als im Kondensat vor Reaktor, sodass davon ausgegangen werden kann, dass der SO₂-Gehalt im Rauchgas ebenfalls sehr gering ist.

Es wurde ein Nickelgehalt von 2,23 mg/L gemessen. Dies begründet sich entweder auf ein Auswaschen von Nickel aus dem Katalysator während der Reaktion oder auf das Mitreißen von Abrieb von neu eingesetztem Katalysatormaterial mit einer geringen Betriebsdauer.

In zukünftigen Versuchsreihen, die mit der Versuchsanlage durchgeführt werden, sollte die Kondensatanalyse aus der Kühlfalle hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit (Bestimmung weiterer gelöster Salze) und des Nickelgehaltes weiterführend verifiziert werden.

4 Anlagenverzeichnis

Anlage 1	Prüfbericht der LAG zu Gasproben
Anlage 2	Prüfbericht der LAG zu Kondensatproben

Anlage 1: Prüfbericht der LAG zu Gasproben



LABORATORIUM FÜR UMWELT, ÖL UND BRENNSTOFFE

Prozeduren • Analyse • Beratung

Qualitätsmanagement: ISO 9001:2008, DIN EN ISO 17025:2005

 Station 34.7
 CO₂/H₂ Gasanalyse
 DT Schwarze Pumpe

 Vattenfall Europe Generation AG
 CG-GTM
 Herrn Uwe Burchardt
 Hermann-Löns-Straße 33
 03050 Cottbus

Prüfbericht

 Projektbezeichnung: **CO₂-Methanisierung im KSP -
Sonderanalytik**

 Auftrag-Nr.: **15/00284**
 Prüfbericht-Nr.: **150413102**
 Auftraggeber: **Vattenfall Europe Generation AG**
 Ihre Auftrags-Nr.: **ohne**
 Probennehmer: **Auftraggeber**
 Probenzugang: **30.03.2015**
 Prüfzeitraum: **30.03.2015 bis 09.04.2015**
 Untersuchungsergebnisse: **Seite 2 bis 3**
 Anlagen: **keine**

W. 04

 Datum:
 01.04.2015

 Uhrzeit:
 08:30:00

 Name:
 Informationssysteme AG

 Name:
 www.kocher-analytik.de

 Name:
 Uwe Burchardt
 Tel. 0355 41000

 Name:
 Schwarze Pumpe

 Name:
 Vattenfall Europe
 1.03.2015

 Name:
 Vattenfall Europe
 1.03.2015
 1.03.2015
 1.03.2015

Schwarze Pumpe, den 13.04.2015


 Susann Fischer
 Laborleiterin


 Michaela Kerger
 Laborleiterin


Location: A 10 RK 2 nach dem Wasserfall 2009 (0.1.1.1) 10184 (0.1.1.1)

 Auftrag-Nr.: 1017254
 Projekt-Nr.: 1017254
**Prüfergebnis:**

Probenbezeichnung: Gasprobe 1 RK-Eintritt 11:35 Uhr

Probenahme am: 24.03.2015

Probe-Nr.: 201504501

Prüfplatz: 01

Untersuchungsparameter	Analysenwert	Dimension	Prüfmethode
Permanentgase			DIN 51672
H ₂	<0,1	Vol.-%	DIN 51672
O ₂	6,5	Vol.-%	DIN 51672
N ₂	80,0	Vol.-%	DIN 51672
CH ₄	<0,12	Vol.-%	DIN 51672
CO ₂	13,4	Vol.-%	DIN 51672
CO	<0,1	Vol.-%	DIN 51672

Prüfergebnis:

Probenbezeichnung: Gasprobe 2 RK-Austritt 11:57 Uhr

Probenahme am: 24.03.2015

Probe-Nr.: 201504502

Prüfplatz: 01

Untersuchungsparameter	Analysenwert	Dimension	Prüfmethode
Permanentgase			DIN 51672
H ₂	8,5	Vol.-%	DIN 51672
O ₂	2,0	Vol.-%	DIN 51672
N ₂	77,5	Vol.-%	DIN 51672
CH ₄	11,0	Vol.-%	DIN 51672
CO ₂	1,5	Vol.-%	DIN 51672
CO	<0,1	Vol.-%	DIN 51672

Prüfergebnis:

Probenbezeichnung: Gasprobe 3 RK-Austritt 17:00 Uhr

Probenahme am: 24.03.2015

Probe-Nr.: 201504503

Prüfplatz: 01

Untersuchungsparameter	Analysenwert	Dimension	Prüfmethode
Permanentgase			DIN 51672
H ₂	15,0	Vol.-%	DIN 51672
O ₂	1,8	Vol.-%	DIN 51672
N ₂	72,1	Vol.-%	DIN 51672
CH ₄	7,1	Vol.-%	DIN 51672
CO ₂	4,0	Vol.-%	DIN 51672
CO	<0,1	Vol.-%	DIN 51672

Analyse: Analyse der Gase im Projekt „CO₂-Methanisierung“

 Auftrag-Nr.: 15/01151

 Projekt-Nr.: 201504804
Prüfergebnis:

Probenbezeichnung: Gasprobe 4 RK-Austritt 16:15 Uhr

Probenahme am: 26.03.2015

Probe-Nr.: 201504804

Prognose: 50

Untersuchungsparameter	Analysewert	Dimension	Prüfmethode
Permanente Gase			DIN 51872
H ₂	20,4	Vol.-%	DIN 51872
O ₂	1,9	Vol.-%	DIN 51872
N ₂	68,8	Vol.-%	DIN 51872
CH ₄	4,4	Vol.-%	DIN 51872
CO ₂	4,7	Vol.-%	DIN 51872
CO	<0,1	Vol.-%	DIN 51872

Prüfergebnis:

Probenbezeichnung: Gasprobe 5 RK-Austritt 9:25 Uhr

Probenahme am: 26.03.2015

Probe-Nr.: 201504805

Prognose: 50

Untersuchungsparameter	Analysewert	Dimension	Prüfmethode
Permanente Gase			DIN 51872
H ₂	18,7	Vol.-%	DIN 51872
O ₂	1,9	Vol.-%	DIN 51872
N ₂	68,8	Vol.-%	DIN 51872
CH ₄	7,5	Vol.-%	DIN 51872
CO ₂	3,8	Vol.-%	DIN 51872
CO	<0,1	Vol.-%	DIN 51872

Bemerkung: Die Analyseergebnisse sind von einem Labor mit einer Vorrichtung zur Analyse der Gase durchgeführt worden. Die Analyse wurde am 26.03.2015 durchgeführt. Die Analyse wurde am 26.03.2015 durchgeführt.

Die Probenahme wurde am 26.03.2015 durchgeführt. Die Probenahme wurde am 26.03.2015 durchgeführt. Die Probenahme wurde am 26.03.2015 durchgeführt.

Anlage 2: Prüfbericht der LAG zu Kondensatproben


 Deutsche
 Akkreditierungsstelle
 GAB-14171-014-0

Akkreditiertes Prüflabor

Prüfbericht: JW15-0331-03

Datum: 31.03.2015

Lausitzer Analytik GmbH

 Kraftwerksanalytik
 Standort
 Kraftwerk Jämschwalde
 Kraftwerkstraße
 05195 Pätz

Laborant: J. B.

Signee Peter: / 05901 40051

 Probennummer JW15-02212
 Probenart: Kondensat
 Eingangsdatum: 24.03.2015
 Entnahmest.: KW Schwarze Pumpe
 KKS:
 Bezeichnung: Probe 1 + 2

 Entnahmedatum: 24.03.2015
 Entnahmezeit: 11:45
 System/Anlage: Methanisierungsanlage
 Technischer Platz:
 Entnahmestelle: vor Reaktor
 Probennehmer:

 BTU-Projekt
 310ml: Probenvolumen

Prüfmerkmal	Prüfnorm	Einheit	Ergebnis
a. pH-Wert	DIN EN ISO 10520		3,0
a. Leitfähigkeit, κ	DIN EN 27888	$\mu\text{S/cm}$	1120
a. Sulfat	DIN EN ISO 10301-1	mg/L	450
a. Nitrat	DIN EN ISO 10301-1	mg/L	0,245

 Probennummer JW15-02213
 Probenart: Kondensat
 Eingangsdatum: 24.03.2015
 Entnahmest.: KW Schwarze Pumpe
 KKS:
 Bezeichnung: Probe 3 + 4

 Entnahmedatum: 24.03.2015
 Entnahmezeit: 11:45
 System/Anlage: Methanisierungsanlage
 Technischer Platz:
 Entnahmestelle: nach Reaktor
 Probennehmer:

 BTU-Projekt
 275 ml: Probenvolumen

Prüfmerkmal	Prüfnorm	Einheit	Ergebnis
a. pH-Wert	DIN EN ISO 10520		7,2
a. Leitfähigkeit, κ	DIN EN 27888	$\mu\text{S/cm}$	5450
a. Sulfat	DIN EN ISO 10301-1	mg/L	15,2
a. Nitrat	DIN EN ISO 10301-1	mg/L	53,0
a. Nitrit	DIN EN ISO 10301-1	mg/L	0,25



 Siglinde Piekus
 Sachgebietsleiterin

Die Probenproben sind nach der ersten Probe analysiert. Die Akkreditierung gilt für die mit der Probenanalyse verbundenen Prüfmerkmale. Die mit der zweiten Probeanalyse sind von einem anderen, akkreditierten Labor analysiert worden. Der Fehler der ersten Analyse der Probenproben wurde festgestellt und weitergegeben worden.

Verzeichnis der Abkürzungen und Akronyme

BHKW	Blockheizkraftwerk
c	Stoffmengenkonzentration
COP21	21st Conference of the Parties der UN
GHSV	gas hourly space velocity
GuD Kraftwerk	Gas und Dampf Kraftwerk
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
\dot{n}	Stoffmengendurchfluss
N_s	Atomdichte der Oberflächenatome
P2G/PtG	Power-to-Gas
P2H	Power to Heat
P2X	Power to X
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
REA	Rauchgas Entschwefelungsanlage
S_{CH_4}	Selektivität für CH_4
T	Temperatur
TOF	turnover-frequency
UHV	Ultrahochvakuum
V	Volumen
V2G	Vehicle to Grid
X_{CO_2}	Umsatz CO_2
Y_{CH_4}	Ausbeute an CH_4
Z	Koordinationszahl der Bulk Atome
Z_s	Anzahl der fehlenden nächsten Nachbarn des Oberflächenatoms
ΔH^0	Standartreaktionsenthalpie
ΔH_{coh}	Kohesionsenthalpie
γ	Oberflächenenergie
ρ	Dichte



Konferenzbeiträge

International Conference GeoEnergy, Potsdam, October, 15-17, 2012.

"Upscaling of catalytic CO₂ methanation into a demonstration plant", [J. Israel](#), G. Beuckert, K. Müller, F. Rachow, M. Städter, D. Schmeißer.

Session "Carbon Capture, Utilization, Transport and Storage (CCU and CCS)", Poster

"CO₂-Methanation by Catalytic Conversion", K. Müller, [J. Israel](#), F. Rachow, M. Städter, D. Schmeißer.

Session "Carbon Capture, Utilization, Transport and Storage (CCU and CCS)", Talk

DPG Spring Meeting, Regensburg, Germany, March, 10-15, 2013.

"Reaction kinetics of the Sabatier Reaction in a demonstration plant", [J. Israel](#), K. Müller, F. Rachow, G. Beuckert, and D. Schmeißer.

Talk O 20.5

European Geosciences Union General Assembly 2013, Vienna, Austria, April, 07–12, 2013.

"Direct CO₂-Methanation of flue gas", K. Müller, M. Fleige, F. Rachow, [J. Israel](#) and D. Schmeißer.

Session ERE1.10 "Geoenergy", Talk, Geophysical Research Abstracts 15 (2013) EGU2013-5955-1

2nd International Conference on Materials for Energy, Karlsruhe, May, 12- 16, 2013

"Sabatier based CO₂-Methanation under oxyfuel conditions", K. Müller, F. Rachow, [J. Israel](#) and D. Schmeißer.

Poster 1.09-02, Symposium "CO₂ capture and sequestration"

EMRS Spring Meeting, Lille, France May, 26-30, 2014.

"Sabatier based CO₂-Methanation under oxyfuel conditions", K. Müller, F. Rachow, [J. Israel](#) and D. Schmeißer.

Symposium Z "Materials development for solar fuel production and energy conversion"
Poster Z.P.20

DPG Spring Meeting, Berlin, Germany, March, 15-20, 2015.

"Self restriction of the Sabatier reaction in large scale", [J. Israel](#), F. Rachow, C. Schwiertz, E. Charlafti, K. Müller and D. Schmeißer.

Part AKE, Topic "Arbeitskreis Energie; Working Group on Energy" Talk AKE 9.4,
Verhandlungen der DPG (VI) 50, 3/2015 (2015) 539, ISSN 0420-0195

European Geosciences Union General Assembly 2015, Vienna, Austria, April, 12-17, 2015.

"Methanation of recovered oxyfuel-CO₂ from Ketzin and of flue gas emitted by conventional power plants", K. Müller, N. Beinlich, F. Rachow, [J. Israel](#), C. Schwiertz, E. Charlafti and D. Schmeißer.

Symposium "ERE – Energy, Resources and the Environment", Session "ERE1 – Integrated studies" Talk ERE1.1, Geophysical Research Abstracts 17 (2015), EGU2015-15493.

Curriculum Vitae

seit 03/2015	Promotionsstudent , TU-Cottbus/Senftenberg, Lehrstuhl Angewandte Physik
05/2012 – 11/2015	Wissenschaftlicher Mitarbeiter , TU-Cottbus (zwischenzeitlich Helmholtz-Zentrum Berlin), Lehrstuhl Angewandte Physik Thema: Energiespeicher, Power-to-Gas Konzept. Entwicklung einer Technikumsanlage zur CO ₂ Methanisierung
05/2011 – 03/2012	Selbstständig , Entwicklung eines 1kW und 5kW Windrades
03/2010 – 03/2011	EXIST Gründerstipendium , Aufbau der Firma Creative Quantum (www.creative-quantum.eu)
08/2010	Abschluss als Diplom-Physiker Humboldt Universität zu Berlin / Helmholtz-Zentrum Berlin Titel der Diplomarbeit: „ <i>Photoelektronenemission im NUV Bereich an dünnen Edelmetallinselfilmen</i> “
05/2009 – 05/2010	Wissenschaftliche Hilfskraft , Helmholtz – Zentrum für Materialien und Energie, Arbeitskreis für elektronische Struktur von Halbleitergrenzflächen Betreuung und Wartung von Ultrahochvakuummessapparaturen
10/2007 – 10/2008	Auslandsstudium in Madrid Complutense de Madrid Schwerpunkt Festkörper- und Klimaphysik
10/2003 – 08/2010	Studium der Physik Humboldt Universität zu Berlin <ul style="list-style-type: none"> • Schwerpunkt Festkörperphysik • Spezialisierung auf Solarzellenphysik
06/2003	Berufsfachschulabschluss zum physikalisch-technischen Assistenten Lise-Meitner-Schule, Oberstufenzentrum Physik, Chemie und Biologie, Berlin
06/2002	Abitur Lise-Meitner-Schule, Oberstufenzentrum Physik, Chemie und Biologie (Dualausbildung), Berlin



Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt habe. Alle verwendeten Quellen habe ich angegeben.

Cottbus im September 2016